

Per. A-1169  
-271



TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED  
УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ  
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА  
TRANSACTIONS OF THE TARTU STATE UNIVERSITY

ALUSTATUD 1893. a.

VIHİK 271 ВЫПУСК

ОСНОВАНЫ В 1893 Г.

# ELEKTROLUMINESTSENTSI-ALASED TÖÖD

I

## ТРУДЫ ПО ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ



TARTU 1971

3- A-110  
TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED  
УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ  
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА  
TRANSACTIONS OF THE TARTU STATE UNIVERSITY

ALUSTATUD 1893. a.

VIHİK 271 ВЫПУСК

ОСНОВАНЫ В 1893 Г.

---

# ELEKTROLUMINESTSENTSI-ALASED TÖÖD

I

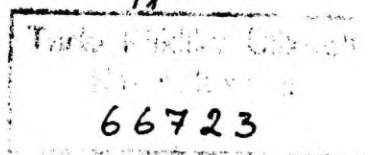
## ТРУДЫ ПО ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

TARTU 1971

Редакционная коллегия:

П.Кард (председатель), Ю.Лембра, У.Нымм, Я.Рейнет,  
В.Рийвес, И.Тигане (ответственный редактор)

*P<sub>1</sub>*



## О НЕКОТОРЫХ НЕРЕШЕННЫХ ПРОБЛЕМАХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

К.-С.К.Рабане

Среди полупроводниковых материалов особое место занимают те, которые способны непосредственно превращать электрическую энергию в световую. Эти вещества нашли применение в электролюминесцентных конденсаторах и в полупроводниковых светодиодах. Эти элементы применяются в настоящее время очень широко в электронной промышленности как составные части различных электронно-оптических устройств и как светящиеся панели для вывода и кодирования информации.

Несмотря на широкое применение явления электролюминесценции, его практическое использование ограничивается рядом нерешенных технических и теоретических проблем. К таким проблемам относятся следующие:

1. Низкий внешний выход электролюминесценции. Наиболее высоким выходом обладает в настоящее время сульфид цинка, но и для этого фосфора средний (на весь объем порошка) выход не превышает нескольких процентов. В пленкообразном виде выход сульфида цинка еще ниже. В то же время выход фото-, рентгено- и радиолуминесценции, и, по-видимому, также локальный выход электролюминесценции (в светящихся точках люминофора) может достигать значения 50-70%. Решение проблемы повышения выхода электролюминесценции принципиально возможно, однако требует больших усилий.

2. Пока не существует стройной теории электролюминесценции. Разработанная теория ориентируется в основном на объяснение обнаруженных экспериментальных фактов, но не указывает путей дальнейшего исследования. Без серьезного

теоретического анализа проблем электролюминесценции, очевидно, придется еще долго ждать того счастливого случайного открытия, которое положит начало новому этапу развития науки об электролюминесценции.

3. Во время работы яркость электролюминофоров, в особенности сульфида цинка, существенно уменьшается, люминофоры стареют. Установлено, что основная причина, обуславливающая старение — это воздействие молекул воды на светящееся вещество, однако, все аспекты старения еще не выяснены. Этим обусловлено то, что методы повышения стабильности, такие как, например, герметизация электролюминесцентных элементов, только начинают научно разрабатываться.

4. Электролюминесцентные элементы, применяемые в различных устройствах, должны иметь большой срок службы и максимальную надежность. Однако, большинство применяемых электролюминесцентных элементов имеет пока довольно малый срок службы. Ввиду микроскопической гетерогенности электролюминесцентных структур решение проблемы повышения их стабильности представляет большие трудности. Поэтому предстоит большая научно-исследовательская работа, чтобы довести уровень надежности электролюминесцентных элементов до уровня других полупроводниковых элементов электронных схем.

5. Электролюминесцентные элементы находят применение совместно с другими пассивными и активными элементами электроники. Поэтому возникает проблема микроминиатюризации электролюминесцентных элементов при сохранении параметров (выход, стабильность, надежность). Это требует, по-видимому, очень длительной и трудоемкой работы по усовершенствованию и созданию новых пленочных электролюминесцентных ячеек.

Проблемами электролюминесценции занимаются во многих лабораториях, в том числе и в лаборатории электролюминесценции и полупроводников Тартуского государственного университета. В данном сборнике публикуется ряд работ сотрудников этой лаборатории. Эти работы посвящены изучению стабильности и путей повышения яркости электролюминесцентных элементов.

В дальнейшем сотрудники лаборатории электролюминесценции и полупроводников, а также сотрудники кафедры экспериментальной физики ТГУ намерены ежегодно выпускать аналогичные сборники. В них будут освещаться различные вопросы электролюминесценции. В этих сборниках будут опубликованы работы по изучению электрических и оптических свойств материалов электролюминесцентной техники, по созданию аппаратуры для изучения электролюминесценции и электрических и оптических свойств электролюминесцирующих материалов. Эти сборники будут содержать как теоретические работы, так и работы прикладного характера, а также обзоры по некоторым отдельным вопросам электролюминесценции.

Настоящий сборник выходит в дни, когда исполняется десять лет деятельности лаборатории электролюминесценции и полупроводников Тартуского государственного университета. Для нашей лаборатории это этап формирования основных направлений научных исследований. Некоторые представления об этом процессе дает прилагаемый список работ, выполненных сотрудниками лаборатории за 1960-1970 гг.

Для учения об электролюминесценции последнее десятилетие - это время установления основных закономерностей и широкого внедрения результатов исследования в практику. Достигнутое служит обнадеживающей предпосылкой для решения актуальных проблем электролюминесценции.

## ОСОБЕННОСТИ ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ С НЕСКОЛЬКИМИ ДИЭЛЕКТРИКАМИ

Т.Х.Кольмоя, Э.К.Тальвисте, А.А.Таммик

На основе теории гетерогенных диэлектриков выведены формулы для расчета оптимальной конструкции электролюминесцентного конденсатора ЭЛК с диэлектрическим защитным слоем. Приведены результаты экспериментального исследования ЭЛК с диэлектриками ЭП-096 и ВС-530.

Электролюминесцентный конденсатор (ЭЛК) обычной конструкции чаще моделируется двухкомпонентной гетерогенной системой матричного (рис.1а) или слоистого (рис.1б) типов [1]. Расчетные формулы для указанных моделей в линейном приближении широко исследованы [2,3]. При этом установлено, что характер диэлектрических параметров, а также распределения напряженности поля между компонентами имеет в этих системах качественную аналогию. Возникает вопрос: можно ли при переходе к рассмотрению ЭЛК с несколькими диэлектриками исключить модель матричной системы как более сложную в расчетном отношении и прибегнуть к обобщенным вариантам слоистой модели?

Такая модель, состоящая из двух диэлектриков и люминофора, изображена на рис.1в. Эта модель достаточно адекватно передает геометрию ЭЛК с защитным диэлектрическим слоем (см., например [4]).

Расчет параметров модели ЭЛК с двумя диэлектриками ведется на основе формул, выведенных в [3] для матричной и слоистой систем в отдельности. Для слоя I (рис.1в), являющегося матричной системой, имеем [3]:

$$\epsilon_M = \epsilon_2 \frac{\epsilon_1(1+2f_{1M}) + 2\epsilon_2(1-f_{1M})}{\epsilon_1(1-f_{1M}) + \epsilon_2(2+f_{1M})}.$$

Здесь и далее  $\epsilon_1$  - диэлектрическая проницаемость (в общем случае - комплексная),  $\gamma_i$  - объемная доля  $i$ -ой компоненты (нумерация согласно рис. Iв) в системе в целом. Индекс "м" относится к матричной части системы. Следовательно,

$$\gamma_{1M} = \frac{\gamma_1}{1 - \gamma_3}. \quad (Ia)$$

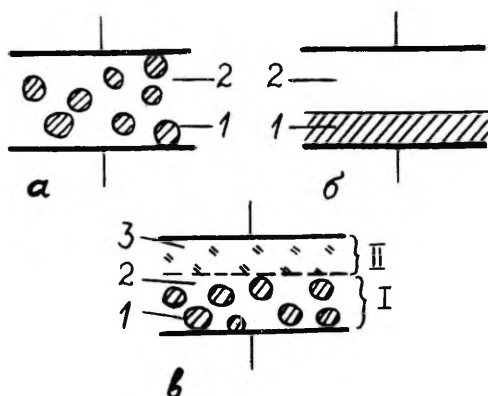


Рис. I. Модели ЭЛК. а - матричная система; б - слоистая система; в - система с двумя диэлектриками; I - люминофор; 2 - связующий диэлектрик; 3 - защитный слой.

Система (рис. Iв) в целом является слоистой системой, состоящей из слоев I и II. По [3] для диэлектрической проницаемости системы имеем:

$$\epsilon = \frac{\epsilon_3 \epsilon_m}{\epsilon_3 \gamma_m + \epsilon_m \gamma_3}. \quad (2)$$

На основе приведенных формул и учитывая очевидное

$$\gamma_m = 1 - \gamma_3, \quad (2a)$$



легко выписать интересующее нас выражение для  $\varepsilon$  через параметры  $(\varepsilon_i, f_i)$  входящих в систему исходных веществ.

Для напряжения поля в пределах отдельных компонент имеем следующие соотношения [3] :

$$E_M = \int_M E \frac{\varepsilon - \varepsilon_3}{(\varepsilon_M - \varepsilon_3) f_M} E, \quad (3)$$

где  $E = \frac{U}{d}$  ( $U$  — приложенное к системе напряжение,  $d$  — общая толщина ЭЛК).

Рассматривая слой I как матричную систему, для которой  $E_M$  является "внешним приложенным полем", получим:

$$E_I = \int_I E_M = \frac{\varepsilon_M - \varepsilon_2}{(\varepsilon_I - \varepsilon_2) f_I} E_M. \quad (4)$$

На основе (3) и (4) имеем:

$$f_I = \frac{(\varepsilon - \varepsilon_3)(\varepsilon_M - \varepsilon_2)}{(\varepsilon_M - \varepsilon_3)(\varepsilon_I - \varepsilon_3) f_M (1 - f_3)}. \quad (5)$$

Расчет по формуле (5) выполнен на ЭЦВМ "Урал-4" для численных значений параметров ЭЛК со стандартными цинксulfидными электролюминофорами.

Пример такого расчета приведен на рис. 2. Для диэлектрической проницаемости люминофора принято значение 10. Специальными измерениями установлено, что диэлектрические проницаемости стандартных электролюминофоров (ЭЛ-510 и др.) находятся в пределах 8,5 — 11. Объемные доли люминофора и защитного диэлектрика приняты в данном случае равными 0,2, но результат качественно не изменяется при других практически важных значениях, если  $f_3^*$  удовлетворяет соотношению [5] :

$$f_3^* > \frac{1}{\frac{2\varepsilon_2}{\varepsilon_1} + 1}. \quad (6)$$

При выполнении неравенства (6) наблюдается характерный ход  $f_I$  через максимум (рис. 2.) в зависимости от  $\varepsilon_2$ . Это означает, что для достижения максимальной напряженности поля на люминофоре требуется использование связующего диэлектрика не максимальной, а оптимальной диэлектрической проницаемости. При подборе связующих следует руководствоваться соотношением (6) и расчетными кривыми типа приведен-

ных на рис. 2. Указанное положение качественно отличается от ситуации для простейших моделей ЭЛК (рис. 1а,б). Для них увеличение диэлектрической проницаемости входящего в состав ЭЛК диэлектрика всегда приводит к увеличению напряженности поля на люминофоре (тем самым и яркости).

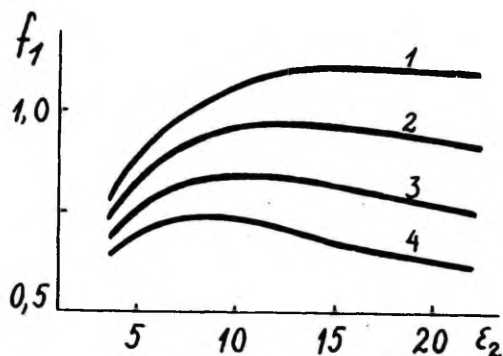


Рис. 2. Расчетная зависимость доли напряженности  $f_I$ , приходящей на люминофор по модели с двумя диэлектриками от  $\epsilon_2$  связующего материала. Диэлектрическая проницаемость защитного слоя: 1- $\epsilon_3 = 14$ ; 2- $\epsilon_3 = 8$ ; 3- $\epsilon_3 = 5$ ; 4- $\epsilon_3 = 3,5$ .

Возникновение максимума на кривых  $f_I(\epsilon_2)$  объясняется двойной ролью связующего диэлектрика в модели рис. 1в. С одной стороны - увеличение  $\epsilon_2$  увеличивает общую диэлектрическую проницаемость  $\epsilon_m$  матричной части I, вызывая тем самым уменьшение напряженности на слое I в целом (формула 3). С другой стороны, то же увеличение  $\epsilon_2$  способствует перераспределению напряженности поля внутри слоя I в сторону увеличения напряженности поля на самом люминофоре (формула 4). Последняя для системы в целом устанавливается как результат этих двух тенденций.

Легко убедиться в том, что рассмотрение эквивалент-

ной модели (Iв) трехслойной системы не приводит к указанному эффекту. В сложной модели мы всегда имеем монотонную зависимость  $f_i$  от  $\varepsilon_i$ , так как каждый слой работает только "на себя". Таким образом, модель Iв является простейшей гетерогенной системой, в которой проявляется качественное различие сложной и матричной структур. Поэтому экспериментальное исследование такой структуры представляет интерес.

Отметим, что гетерогенные системы с электролюминофором в качестве составной части (ЭЛК) чрезвычайно удобны при исследованиях распределения электрического поля внутри сложной системы, так как яркость (В) свечения электролюминоценции является очень чувствительным индикатором напряженности поля. Как известно, яркость является резкой функцией поля

$$B = B_0 \exp\left(-\frac{b}{\sqrt{U}}\right), \quad (7)$$

где  $U$  — приложенное напряжение,  $B_0$  и  $b$  — постоянные, определяемые эмпирически. При этом  $B_0$  является параметром данного электролюминофора, а " $b$ " определяется кроме этого и конструкцией ЭЛК [6].

Для проверки указанной выше особенности исследуемой системы проведено сравнение ЭЛК двух типов с использованием электролюминофора ЭЛ-510 в обоих случаях.

В ЭЛК первого типа связующим диэлектриком является лак ЭП-096 ( $\varepsilon_2=4,5$ ) и защитным слоем лак ВС-530 ( $\varepsilon_3=15$ ) [7].

В ЭЛК второго типа в качестве обоих компонент использован лак ВС-530. ЭЛК изготовляли методом послойного нанесения диэлектриков. ЭЛК обоих типов имели одинаковую геометрию. Общая толщина слоя, измеренная оптиметром ИКВ, составляла  $40 \pm 2$  мкм. Объемная доля электролюминофора  $\gamma_1$  определялась методом выжигания ЭЛК до постоянного веса и составляла 0,2. Защитный слой составлял половину общей толщины ЭЛК.

Зависимость яркости от напряжения при частоте 400 гц приведена на рис. 3. Единицы измерения для обоих кривых одинаковы, так что разность ординат дает действительное соотношение абсолютных яркостей исследуемых образцов. На рис. 3

приведены усредненные кривые для типичных партий ЭЛК (по 6 ЭЛК в партии). Разброс яркостей отдельных образцов меньше разности средних значений для разных типов. Из рис. 3 видно, что большей яркостью (на 20% при напряжениях около 100 в) обладают ЭЛК первого типа, у которых эффективная емкость меньше. Емкость ЭЛК первого типа составляет  $210 \pm 10$  пф, второго  $285 \pm 15$  пф при рабочей площади образцов в  $1 \text{ см}^2$ . Эти значения согласуются со значениями диэлектрической проницаемости систем, рассчитанными по формулам (1) и (2). Таким образом, наличие повышенной напряженности в ЭЛК с оптимальными диэлектриками нашло экспериментальное подтверждение.

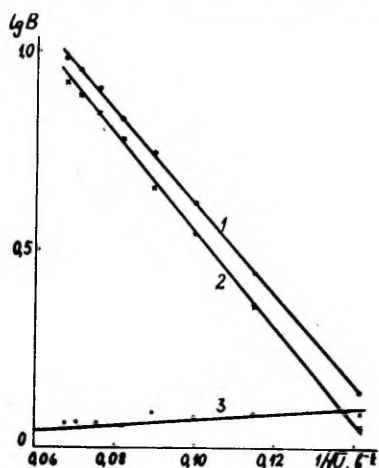


Рис. 3. Зависимость яркости ЭЛК со защитным слоем от напряжения. 1 - ЭЛК с диэлектриком ЭП-096 (связующий) и ВС-530 (защитный); 2 - ЭЛК с одним ВС-530; 3 - отношение яркостей (точки - эксперимент, прямая - расчет).

Проведем количественную оценку яркости на основе вышеприведенных формул. Ограничиваемся учетом действительных диэлектрических проницаемостей, не учитывая диэлектрические потери. На средних звуковых частотах это оправдано [7,8]. В случае необходимости такой учет возможен, но требует увели-

чения объема вычислительных работ.

Напряжение, приложенное к зернам люминофора ( $u^*$ ), можно считать пропорциональным соответствующим значениям  $u_I^* = \{I^* u$  для ЭЛК I типа,

$u_2^* = \{I^* u$  для ЭЛК II типа.

Соответствующие яркости согласно (7) выражаются:

$$\begin{aligned} B_I &= B_0 \exp \left( - \frac{b^*}{\sqrt{I^*} u} \right) && - \text{ I тип,} \\ B_2 &= B_0 \exp \left( - \frac{b^*}{\sqrt{I^*} u} \right) && - \text{ II тип,} \end{aligned} \quad (8)$$

где  $\frac{b^*}{\sqrt{I^*}} = b_2$  ( $b_2$  — эмпирически определяемая постоянная для ЭЛК II-го типа).

На основе (8) имеем:

$$\lg \frac{B_2}{B_0} = M \frac{b_2}{\sqrt{u}} \left( 1 - \sqrt{\frac{I^*}{I_1}} \right), \quad M = 0.4342... \quad (9)$$

Входящие в формулу (9) величины  $\{I^*$  и  $\{I^*$  рассчитываются по (5). Расчетная кривая 3 приведена на рис. 3. Точками изображены логарифмы отношения измеренных яркостей. Наблюдается хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных.

Показано, что рассмотрение матричной модели в данной системе приводит к наблюдаемым эффектам, которые в рамках слоистых моделей произвольной сложности не могут быть объяснены.

ЭЛК с двумя диэлектриками могут иметь в определенных условиях существенные практические преимущества. В ряде случаев в ЭЛК требуется защитный слой для повышения электрической прочности. Если же в качестве защитного слоя используется диэлектрик с наполнителем ( $TiO_2$  и др.) [4], то развитая методика пригодна. Дополнительно следует вычислить  $\xi_3$  для матричной системы наполнитель-диэлектрик по формуле (I). В остальном ход вычислений совершенно аналогичен.

Кроме того, если учесть возможное влияние адгезионной связи диэлектрика с люминофором на яркость и стабиль -

ность свечения ЭЛК [7,9], может оказаться целесообразным помещение люминофора в тонкий слой одного диэлектрика с применением защитного слоя из другого материала. В этом случае, при расчете оптимальной ЭЛК также применима вышеизложенная методика.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В.М.Пилипенко, Тезисы докладов на II совещании по электролюминесценции, Днепропетровск, 1967, стр. 57.
2. J.A.Reynolds, J.M.Hough *Phys. Soc.*, 70, 769 /1957/
3. Э.К.Тальвисте, Э.Э.Тумм, Известия вузов СССР, сер.Физика, № 3, 12 /1968/.
4. В.П.Деркач, В.М.Корсунский, Электролюминесцентные устройства, "Наукова думка", Киев, 1968, гл. III.
5. Э.К.Тальвисте, А.А.Таммик, Тезисы докладов на II совещании по электролюминесценции, Днепропетровск, 1967, стр. 64-65.
6. Е.Ю.Львова, Труды ФИАН, 50, 3 /1970/.
7. В.Е.Солодкин, Э.К.Тальвисте, Известия вузов СССР, сер.Физика, № I, 139 /1968/.
8. А.Н.Георгобиани, Труды ФИАН, 23, 3 /1963/.
9. К.В.Реало, Э.К.Тальвисте, М.В.Фок, Тезисы докладов на III совещании по электролюминесценции, Тарту, 1969, стр. 47-48.

# PECULIARITIES OF CHARACTERISTICS OF ELECTRO- LUMINESCENT CAPACITORS WITH SEVERAL DIELECTRICS

T. Külmoja, E. Talviste, A. Tammik

## S u m m a r y

On the basis of the theory of heterogeneous systems, calculation formulas have been developed for an electroluminescent capacitor with a protective layer, which enable one to establish dielectric characteristics and the distribution of the tension of the electric field. It has been established that the maximum brightness of an electroluminescent capacitor is obtained on condition that the linking dielectric should have a smaller dielectric constant ( $\epsilon_2$ ) than the protective layer ( $\epsilon_3$ ). Thus, electroluminescent capacitors with the varnish EP-096 in the capacity of a linking substance ( $\epsilon_2 = 4.5$ ) have a brightness which is by 20 % higher than that of electroluminescent capacitors with the varnish VS-530 ( $\epsilon_2 = 15$ ).

## МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОГО ПОВЕРХНОСТНОГО ЗАРЯДА ПОРОШКОВЫХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРОВ

К.В.Реало, Э.К.Тальвисте, А.А.Таммик, М.В.Фок

Предложен экспериментальный метод определения электрофизических характеристик поверхности порошковых электролюминофоров способом поемного электрода ЭЛК с жидким диэлектриком.

В последнее время установлен ряд эффектов в электролюминесценции порошковых люминофоров, связанных с адсорбцией молекул на поверхность зерен люминофора. Так, например, электролюминесцентные конденсаторы (ЭЛК) с сильнополярными органическими диэлектриками (BC-530) обладают избыточной (сверх-)яркостью, которая обусловлена изменением состояния поверхности люминофора вследствие адсорбции полярных молекул диэлектрика [1,2]. Известно также, что адсорбция ионов из коллоидных растворов на кристаллы  $ZnS$  -электролюминофоров приводит к значительным изменениям характеристик их свечения [3].

Однако до сих пор не существует методики, позволяющей получить количественные характеристики изменения состояния поверхности кристаллов электролюминофора в результате обработок различных типов.

Принимаем за основу одномерную модель электролюминесцентного кристалла (рис. 1) с барьером типа Мотта-Шоттки [4], имеющим отрицательный поверхностный заряд  $\phi_0$ . Кристалл отделен от электродов диэлектрической прослойкой толщиной  $l = l_1 + l_2$ . Для максимальной по абсолютной величине напряженности ( $E_{\text{макс.}}$ ) электрического поля в барьере имеем соотношение [1] :



$$(E_{\text{макс.}}) = a \left( -\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} l + \sqrt{\left( \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} l \right)^2 + \frac{2}{a} \left( U + \frac{4\pi q d_0}{\epsilon_2} l \right)} \right), \quad (I)$$

где:  $\epsilon_1, \epsilon_2$  - диэлектрические проницаемости кристалла и диэлектрика соответственно,

$U$  - приложенное напряжение,

$q$  - элементарный заряд.

$$a = -\frac{4\pi q N}{\epsilon_1}, \quad (Ia)$$

где:  $N$  - концентрация ионизированных доноров в барьере.

Расчет проделан для случая, когда внешнее поле настолько велико, что можно пренебречь искривлением зон на стороне кристалла, обращенной к аноду.

Напряженность поля в области ионизации кристалла - величина неизвестная. Но по постоянству яркости ( $B$ ) электролюминесценции можно судить о том, что напряженность поля не меняется при данной форме возбуждающего напряжения и при данной температуре. Назовем зависимость между толщиной диэлектрической прослойки и приложенным напряжением при условии  $B = \text{const}$  равнояркостной кривой [5]. Исследование равнояркостных кривых удобнее чем анализ характеристик  $B(U)$ , так как последние нелинейны и вклад отдельных факторов в  $B(U)$  далеко не ясен.

Для равнояркостной кривой по нашей модели имеем по формуле (I):

$$U = \kappa l + U_0. \quad (2)$$

Соотношение (2) является уравнением прямой, наклон которой определяется по формуле (I)

$$\frac{dU}{dl} / B = \text{const} \equiv \kappa = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} / E_{\text{макс.}} / - \frac{4\pi q d_0}{\epsilon_2}, \quad (2a)$$

а  $U_0$  дается выражением:  $U_0 = \frac{E_{\text{макс.}}^2}{2a}. \quad (2б)$

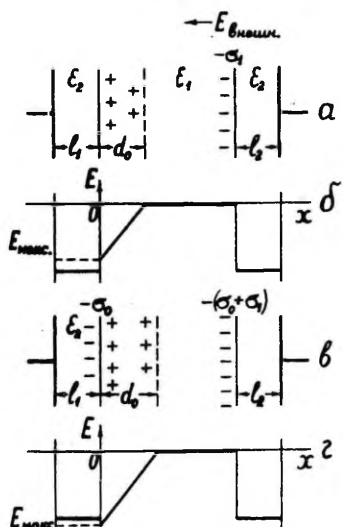


Рис. 1. Одномерная модель электролюминесцентного конденсатора: а, б - распределение напряженности поля при наличии в кристалле барьера Мотта-Шоттки; в, г - то же, в случае поверхностного заряда  $\sigma_0$  на кристалле.

По определению  $U_0$  - это напряжение, приложенное к зернам люминофора ( $U = U_0$ , когда  $l = 0$ ). Эта величина определялась в работе [5] по равнояркостным кривым, при использовании в качестве образцов ЭЛК разной толщины с твердыми диэлектриками различных проницаемостей. Кроме трудоемкости, такой метод неудобен тем, что требует изготовления большой серии ЭЛК со строго одинаковой структурой люминофорного слоя, что на практике трудно достижимо.

Мы предлагаем метод снятия равнояркостных кривых на ЭЛК с жидким диэлектриком, имеющим регулируемое межэлектродное расстояние (рис.2). Слой порошка электролюминофора толщиной в одно зерно приклеивается к проводящему стеклу 6 тонким слоем лака, чтобы избежать перемещения кристалликов в межэлектродном пространстве. Смещение верхнего электрода 2 осуществляется при помощи специального механизма, позволяющего получить отсчеты межэлектродного расстояния через

0,05 мм при строгом параллелизме пластинок.

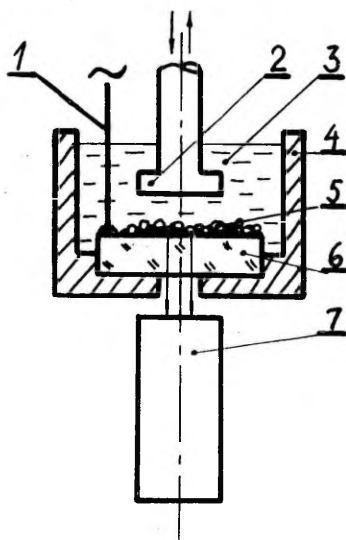


Рис. 2. Устройство конденсатора с подвижным электродом. 1-ввод переменного напряжения; 2-подвижный электрод; 3-жидкий диэлектрик; 4-конденсаторная ванна; 5-слой порошка электролюминофора; 6-проводящее стекло; 7-фотоумножитель.

Пространство между верхним (подвижным) электродом и порошком заполнено жидким диэлектриком 3. Свет от центральной части ЭЛК (во избежание краевых эффектов) поступает через донное отверстие конденсаторной ванны 4 на фотоэлектронный умножитель 7. Конструкция установки позволяет размещать проводящие стекла с различными люминофорами в строго фиксированных положениях относительно фотокатода ФЭУ и верхнего электрода. Это дает возможность сравнения люминофоров с различными обработками при одинаковых условиях измерения. Это позволяет легко снять равнояркостные кривые для люминофора с определенной обработкой  $U_1 = U_1(d)/B_1 = \text{const.}$  и для люминофора сравнения (без обработки):

$$U_2 = U_2(d)/B_2 = B_1 = \text{const.}$$

при одной и той же яркости образцов. Так как условия возбуждения и регистрации свечения строго одинаковы, то результаты для различных образцов хорошо сравнимы. Разность

наклонов двух равнояркостных кривых при условии, что  $(E_{\max})_1 = (E_{\max})_2$  (о чем свидетельствует одинаковая яркость в одних и тех же условиях  $V_1=V_2$ ), равна (2а):

$$K_1 - K_2 = \frac{4\pi q}{\epsilon_2} \Delta\sigma. \quad (3)$$

Здесь  $\Delta\sigma$  — изменение плотности поверхностного заряда вследствие обработки.

В качестве примера на рис.3 приведены равнояркостные линии, снятые описанным методом для электролюминофора ЭЛ-510. Слой порошка в одно зерно приклеен к проводящему стеклу тонким слоем лака ЭП-096 ( $\epsilon_1=4,5$ ). Толщина твердого слоя  $d_1$  составляла  $23 \pm 2$  мкм по оптиметру ИКВ. В качестве диэлектрика использовано касторовое масло, имеющее то же значение диэлектрической проницаемости при комнатной температуре  $\epsilon_1 = 4,5$ .

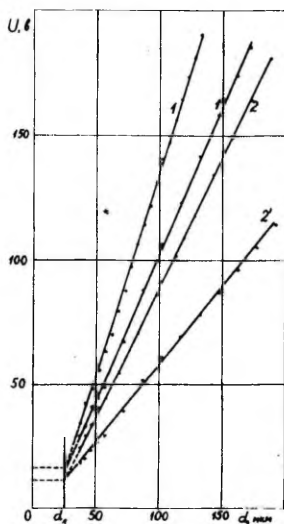


Рис. 3. Равнояркостные линии для обработанного ( $I'$ ,  $2'$ ) и необработанного ( $I$ ,  $2$ ) люминофоров. Линии  $I$ ,  $I'$  сняты при десятикратной яркости по сравнению с  $2$ ,  $2'$ .  $d$  — межэлектродное расстояние,  $d_1$  — толщина твердого слоя.

Как видно, все равнояркостные линии — прямые, как и следует из формулы (2). Прямые  $1'$  и  $2'$  относятся к люминофору, обработанному по методике, изложенной в [3]. Прямые 1 и 2 — соответствующие равнояркостные зависимости люминофора сравнения (без обработки). Прямые 1 и  $1'$  засняты при одинаковой яркости  $B_1$ , 2 и 2' — при яркости  $B_1''$ , причем  $B_1' = 10B_1''$ . Электролюминесценция возбуждалась синусоидальным напряжением частотой 400 гц. Из рис.3 видно, что наклоны соответствующих прямых различны, хотя в обоих случаях применен один и тот же диэлектрик. Прямые 1 и  $1'$  пересекаются друг с другом в точке, имеющей абсциссу 25 мкм, что хорошо соответствует измеренной толщине слоя. Ту же абсциссу имеет и точка пересечения прямых 2 и 2'. Все это показывает, что равнояркостные прямые действительно служат индикатором обработки поверхности.

Вычисления по формуле (3) дают для  $\Delta\phi$  значения:

$$1,1 \cdot 10^{10} \text{ I/см}^2 \quad (\text{по прямым 1 и } 1').$$

$$1,0 \cdot 10^{10} \text{ I/см}^2 \quad (\text{по прямым 2 и } 2'),$$

т.е. плотность поверхностного заряда мало зависит от уровня возбуждения.

В рассматриваемой нами модели не учтена проводимость жидкого диэлектрика. Обычно считается, что вклад проводимости в распределение поля в конденсаторе на звуковых частотах является небольшим из-за невысокого значения  $t_g \delta$  (для касторового масла  $t_g \delta = 0,02-0,03$ ). Но для того, чтобы получить более точные численные значения для параметров электролюминесцентного кристалла (концентрация ионизованных доноров, напряженность поля в барьере), такой учет, по-видимому, необходим.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В.Е.Солодкин, Э.К.Тальвисте, Известия вузов СССР, сер.Физика, № 2, 139, 1968.
2. В.Е.Солодкин, Тезисы докладов на III совещании по электролюминесценции, Тарту, 1969, стр. 43.

3. К.В.Реало, Э.К.Тальвисте, М.В.Фок, там же, стр.47.
4. W.W.Piper, F.E.Williams, Brit. J.Appl.Phys.,  
Suppl.nr.4, 539, 1955.
5. Ю.Н.Веревкин, Э.Д.Головкина, Б.П.Журавлев, В.Д.  
Орлов, А.Х.Стеклов, Тезисы докладов на III сове-  
щании по электролюминесценции, Тарту, 1969, стр.48.

# A METHOD OF MEASURING THE EFFECTIVE SURFACE BOUND CHARGE OF POWDER ELECTROLUMINOPHORS

R. Realo, E. Talviste, A. Tammik, M. Fok

## S u m m a r y

The article deals with a method which is suggested by the authors for the measuring of electrophysical characteristics of the surface of powder electroluminophors. This method is based on the determination of the curves of equal brightness  $U = U(l)$  when  $B = \text{const.}$  on capacitors with a liquid dielectric (where  $U$  is the potential difference exciting the electroluminophor with brightness  $B$ ,  $l$  is the thickness of the electroluminescent capacitor). The calculation of the characteristics is performed on the one-dimensional model of the crystal with the Mott-Schottky barrier. The density of the charged centres on the surface ZnS-Cu of the electroluminophor EL-510 was found to have the value  $\sigma \approx 10^{10} \text{ 1/cm}^2$ .

## ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ВЛАГОЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПАУНДА

И.М.Дубовицкая, А.А.Таммик

Рассматриваются факторы, влияющие на активированную и неактивированную диффузию влаги в полимере. Предлагается давать комплексную оценку полимера методом математического планирования эксперимента.

Влагозащитные свойства компаундов зависят от многих факторов. Основными из них являются состав компаунда (тип и количество пластификатора и наполнителя, тип отвердителя) и технологические факторы (режим отверждения, способ заливки). Учитывая, что компаунд должен обеспечивать надежную герметизацию аппаратуры, следует определить влияние типа пластификатора, наполнителя и отвердителя, а также ряда технологических факторов на активированную и неактивированную сорбцию. Влажностные характеристики материала определяются его физико-химической природой. С этой точки зрения желательно образование более плотной структуры, что зависит от степени химической активности пластификатора и типа отвердителя.

Учитывая, что доля неактивированной сорбции определяется наличием трещин и микропор в заливочном слое, необходимо исследовать влияние пластификаторов на внутренние напряжения в полимере. Наличие внутренних напряжений в полимере эквивалентно нагружению его статической нагрузкой. Температурно-временная зависимость прочности определяется формулой С.Н.Журкова [1,2].

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{U_0 - \sigma \tau}{RT}} \quad (1)$$

Отсюда следует, что полимер может разрушиться при напряжении

$$\sigma = \frac{U_0 - RT \ln \frac{\tau}{\tau_0}}{f}, \quad (2)$$

где  $\tau$  - время до разрушения образца полимера при данном напряжении,

$f$  - структурно-чувствительная константа полимера,

$U_0$  - энергия активации разрушения в отсутствие напряжений в полимере,

$R$  - универсальная газовая постоянная,

$T$  - абсолютная температура.

Энергия активации разрушения в отсутствие напряжений  $U_0$  отражает химическую природу полимера и практически не меняет своей величины при пластификации и ориентировании полимеров. Структурно-чувствительная константа  $f$  уменьшается при ориентировании полимеров и увеличивается при пластификации. Как следует из формулы (2), чем больше  $f$ , тем быстрее разрушается полимер приложенными нагрузками. Поэтому при выборе типа пластификатора и его оптимального количества необходимо оценить и сопоставить повышение эластичности полимеров с неизбежным при пластификации ухудшением прочностных свойств.

Исследование влияния различных пластификаторов на величину внутренних напряжений в полимерах проведено в работе А.И.Гадушко и М.Н.Васильевой [3]. Авторы отмечают различный характер влияния на величину контактного давления больших количеств пластификаторов при их одинаковом процентном содержании. Химическая пластификация низкомолекулярным каучуком СКД-I (присоединение каучука к эпоксидной смоле происходит по карбоксильным группам) дает более плотную структуру. Смола ДЭГЖ содержит радикал непредельной жирной кислоты, повышающий эластичность ее звеньев, что приводит к резкому снижению температуры стеклования и увеличению ТКЛР компаунда за счет более рыхлой структуры. Таким образом, степень активности пластификатора существенно влияет на величину внутренних напряжений. Кроме того, химическая пластификация позволяет получить более плотную



структуру. Несовмещающиеся же пластификаторы склонны к разделению фаз [4]. Избыток пластификатора мигрирует в виде капелек, что создает структурную неоднородность и ухудшает влажностные характеристики. Все это относится к пластификаторам, вводимым в большом количестве. При введении малых количеств пластификатора (до 20 в.ч. на 100 в.ч. смолы) внутренние напряжения практически не уменьшаются, а в случае применения касторового масла даже увеличиваются. Однако, малые количества пластификатора увеличивают относительное удлинение при разрыве и тем самым повышают стойкость полимеров к растрескиванию. Так как с точки зрения влагозащиты это является основным фактором, целесообразно установить для дальнейших исследований количество пластификатора, равное 20%.

При выборе исходного продукта кроме технологических факторов (минимальная вязкость), также следует учитывать склонность к образованию внутренних напряжений. В случае пространственно-структурированных полимеров контактное давление уменьшается при понижении молекулярного веса исходного продукта. Действительно, теория упругой деформации полимеров с пространственной структурой [5] условно представляет полимер в виде сетки однородной трехмерной структуры. Считается, что в такой сетке отрезки макромолекул между ближайшими поперечными связями имеют одинаковую длину, т.е. молекулярный вес участков цепи между узлами сетки одинаков. Соотношение между модулем упругости, частотой сшивки трехмерной сетки и количеством свободных концов молекул в сеточной структуре представляется в виде:

$$E = q \cdot \frac{\rho RT}{M_c} \left( 1 - \frac{2 \dot{M}_c}{M} \right), \quad (3)$$

где  $q$  - постоянная,

$\rho$  - плотность полимера,

$M$  - молекулярный вес исходного продукта до сшивки,

$M_c$  - молекулярный вес отрезка, заключенного между соседними узлами сетки.

Из формулы (3) следует, что при неизменной частоте

сшивки, т.е. при  $M_c = \text{const}$ , член  $-\frac{2M_c}{M}$  увеличивается при уменьшении молекулярного веса исходного продукта  $M$ . Это приводит к уменьшению модуля упругости, что при прочих равных условиях должно привести к уменьшению внутренних напряжений. Поэтому целесообразно применять в качестве исходного продукта низкомолекулярные эпоксидные смолы. Кроме использования исходных смол различного молекулярного веса, можно изменять структуру компаунда, применяя различные отвердители, позволяющие получить полимеры с изменяющимися частотой и видом межмолекулярных связей.

Влияние молекулярного строения отвердителей на термомеханические характеристики полимеров на основе одной и той же эпоксидной смолы (ЭД-6) исследовалось А.К.Варденбургом и Л.В.Сурниной [6]. Показано (табл. I), что в соответствии с увеличением длины и подвижности связей эластичность полимеров возрастает при одновременном снижении  $\sigma_p$ .

Предел прочности при разрыве и относительное удлинение эпоксидных компаундов на основе смол ЭД-6 приведены в таблице I.

Т а б л и ц а I

Отвердитель	$\sigma_p$ , кг/см <sup>2</sup>	Удлинение, %
Малеиновый ангидрид (компаунд Д-1)	550 - 700	0 - 3
Малеиновый ангидрид + полиэфирная смола № I (компаунд Д - 3)	580 - 690	7 - 9
Адипиновая кислота	220 - 280	17 - 30
Себациновая кислота	140 - 200	50 - 90
АГ - 2	130 - 170	100 - 130
СТ - 2	30 - 70	170 - 200

Из таблицы видно, что олигоэфиры АГ-2 и СТ-2, в сравнении с ангидридными отвердителями, придают компаунду значительно большую термостойкость и снижают возмож-

ность растрескивания при тепловом старении. Ангидридные отвердители используются при горячем отверждении. В компаундах холодного отверждения применяются алифатические и ароматические диамины. В отечественной практике из отвердителей аминного типа наибольшее применение нашли гексаметилендиамин (ГМД), кубовый остаток ГМД и полиэтиленполиамин (ПЭПА).

Общим недостатком эпоксидных компаундов является свойственная всем полярным материалам резко выраженная зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь от температуры и частоты. Величина их обусловлена главным образом релаксацией полусвободных полярных групп непрореагировавшего отвердителя или эпоксидной смолы, поэтому количество ПЭПА рассчитывается по содержанию эпоксидных групп в компаунде, при этом недостаток или избыток полиэтиленполиамины увеличивает потери в заливочной массе. В зарубежной практике для отверждения эпоксидных смол применяются версамиды—низкомолекулярные полиамидные смолы, являющиеся одновременно и пластификаторами [7]. Они придают гибкость массе отвержденной смолы, в то время как при использовании аминов отверждаемые структуры приобретают излишнюю твердость и имеют малое относительное удлинение при разрыве. Соотношение олигоамида и эпоксидной смолы может варьироваться в широком диапазоне, поэтому можно ожидать, что электрические свойства эпоксидно—полиамидных композиций будут выше, чем у отвержденных ПЭПА эпоксидных компаундов. Было исследовано влияние поглощенной влаги на электрические свойства этих компаундов. Испытания проводились на конденсаторах, напыленных на стеклянную подложку [8].

Конденсаторы с диэлектриком из монооксида кремния и алюминиевыми обкладками изготовлялись на установке УВР — 2 при вакууме  $1 \cdot 10^{-4}$  тор и расстоянии между подложкой и испарителем 100 мм. Тонкопленочные элементы защищались эпоксидной смолой ЭД-5 и компаундами на основе этой смолы: К-153 и К-115, отвержденными ПЭПА и полиамидной смолой Л-19. Количество необходимого для герметизации ПЭПА рассчитывалось по содержанию эпоксидных групп в компаунде [9], а

количество Л-19 выбиралось из расчета получения наилучших физико-механических свойств композиции [10]. Толщина заливочного слоя составляла 1 мм. Испытуемые образцы помещались в камеру влаги типа ТВК-2 и выдерживались в ней 30 суток при следующем режиме: 12 часов при  $t^0 = 40^{\circ}\text{C}$  и относительной влажности  $\varphi = 98 \pm 2\%$  и 12 часов при  $t^0 = 20^{\circ}\text{C}$  и  $\varphi = 98 \pm 2\%$ . Параметры конденсаторов (емкость и тангенс угла потерь) измерялись на приборах МЛЕ-3 и ИЕ-2 до заливки, после заливки и в продолжение всего времени пребывания их в камере влаги через двое суток. Из рисунка 1 видно, что конденсаторы, залитые эпоксидно-полиамидными композициями, значительно меньше изменяют электрические характеристики под воздействием влаги, чем залитые компаундом с ПЭПА.

Вследствие того, что физическое и фазовое состояния полимера определяют количество влаги, которое может быть сорбировано в данных условиях среды, можно сделать вывод, что эпоксидно-полиамидные композиции обладают более плотной структурой, обеспечивающей лучшую влагозащиту.

Исследовалось водопоглощение широкого круга материалов на основе смолы ЭД-5, отвержденных ПЭПА и Л-19. Стандартные образцы [11], предварительно взвешенные на аналитических весах с точностью до 0,0002 г, кипятили в течение 10 часов в дистиллированной воде. Привес их после кипячения определялся по формуле:

$$X = \frac{b - a}{a} \cdot 100 \%, \quad (4)$$

где  $a$  - вес образца до испытания,

$b$  - вес образца после испытания.

Результаты испытаний представлены в таблице 2.

Из таблицы видно, что минимальной влагопоглощаемостью обладают эпоксидно-полиамидные композиции, причем влагопоглощаемость их уменьшается при увеличении процентного содержания полиамидной смолы в компаунде. С точки зрения термодинамической теории растворения это можно объяснить тем, что наличие сил взаимодействия между разноименными молекулами приводит к прочной фиксации молекул воды. При уменьше-

[illegible]

нии энтропии растворение, таким образом, на некоторой стадии вообще прекратится. Поэтому материалы с жесткими цепями типа полиамидов, обладая полярными группами, поглощают сравнительно мало паров воды.

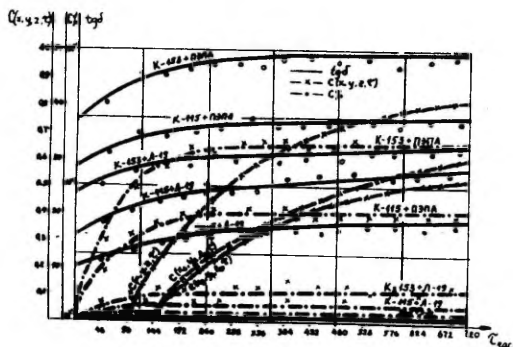


Рис.1.Изменение емкости и тангенса угла потерь тонкопленочных конденсаторов, залитых различными составами, в зависимости от времени выдержки в камере влаги.

Кроме того, были исследованы различные пластификаторы, из которых наименьшую влагопоглощаемость позволял получить дибутилфталат (ДБФ). Проведенные эксперименты подтверждают необходимость тщательного исследования влияния различных составляющих при "конструировании" полимера.

Тип и количество наполнителя, по-видимому, целесообразно выбирать после разработки компаунда, удовлетворяющего требованиям влагозащиты для данного изделия. Учитывая модифицирующие свойства наполнителей, разработаны рекомендации по применению компаундов с большим количеством наполнителя для уменьшения внутренних напряжений и повышения стойкости к растрескиванию [12, 13]. Вместе с тем су-

существует мнение [14], что наполнители не снижают внутренних напряжений, т.к. уменьшение температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) сопровождается увеличением модуля упругости компаундов. Для ТКЛР наполненных компаундов существует аналитическое выражение [15].

$$\alpha_k = \alpha_c - \frac{\delta \gamma_c}{\gamma_n + \delta \gamma_c} (\alpha_c - \alpha_n), \quad (5)$$

где  $\alpha_k$  - ТКЛР компаунда,  
 $\alpha_n$  - ТКЛР наполнителя,  
 $\alpha_c$  - ТКЛР смолы,

$\delta$  - отношение веса наполнителя к весу смолы,

$\gamma_c$  - плотность смолы,

$\gamma_n$  - плотность наполнителя.

По данным Д.Ферри [16] изменение модуля упругости при введении в полимер инертного наполнителя обусловлено частичным заполнением объема жесткими малоподвижными включениями. В области высокоэластического состояния псевдоравновесная податливость наполненного полимера описывается следующим уравнением:

$$\frac{J_0}{J} = 1 + \frac{k \varphi}{(1 - S\varphi)}, \quad (6)$$

где  $J$  - податливость смеси с объемным содержанием наполнителя:

$$J = \frac{1}{E_2}, \quad (7)$$

$J_0$  - податливость ненаполненного полимера,

$k$  - коэффициент  $k = 5/4$  /,

$1/S'$  - показатель, характеризующий объемную долю наполнителя (при предельно плотной его упаковке  $1/S' = 0,8$  ).

Из уравнений (6) и (7) можно записать:

$$E_{2н} = E_{20} \left[ 1 + \frac{K\varphi}{(1-S'\varphi)^2} \right], \quad (8)$$

где  $E_{2н}$  - модуль упругости наполненного полимера,

$E_{20}$  - модуль упругости полимера без наполнителя.

Температура стеклования  $T_g$  с введением наполнителя повышается пропорционально увеличению объемного содержания наполнителя  $\varphi$ . Однако, несмотря на широкое применение наполненных полимеров, многие вопросы усиливающего действия наполнителей на полимеры до конца не выяснены. Известно, что условия отверждения полимеров на поверхности частиц наполнителя отличны от условий отверждения в массе полимера. Исследования стеклопластиков [19] показали, что функциональные группы, находящиеся на поверхности стекловолокна, могут оказать ингибирующее действие на процесс отверждения смолы. При этом происходит изменение свойств связующего вокруг волокон. Согласно [19, 20] при взаимодействии полимера с наполнителем происходит существенное изменение физико-химических свойств полимера, зависящее от природы полимера и наполнителя. Наполнитель ограничивает подвижность цепей и надмолекулярных структур полимеров, оказывая эффект, аналогичный эффекту увеличения количества узлов в пространственной сетке полимера.

Выражения (5) и (8) выведены из условия аддитивности вклада свойств полимера и наполнителя в свойства наполненного полимера. Они не учитывают химическую природу полимера и наполнителя, адгезионные свойства, условия отверждения полимера и геометрические характеристики частиц наполнителя. Кроме того, эти формулы не учитывают поверхностной активности наполнителя и его взаимодействия с полимером. Известно, [21], что тальк снижает внутренние напряжения в полимере. Однако наполнители, содержащие водорастворимые соли (тальк, каолин), при высоких значениях относительной влажности приводят к возникновению в материале сорбции осмотического типа. Кварц увеличивает внутренние напряжения в полимере, одновре-



менно повышая стойкость к растрескиванию. Объясняется это тем, что наполненные компаунды обладают большей механической прочностью. При этом отношение собственной прочности к величине внутренних напряжений возрастает и вероятность растрескивания уменьшается.

При оценке внутренних напряжений для правильного выбора полимеров следует учитывать весь комплекс их физико-химических и прочностных свойств. С точки зрения влагозащиты, опасность внутренних напряжений при герметизации заключается в том, что если скорость их нарастания выше скорости пластического выравнивания, в полимере накапливаются упругие напряжения. Когда они достигнут предела длительной прочности полимера, происходит локальный разрыв в наиболее напряженном месте с последующим прорастанием трещины. Это приводит к появлению неактивированной сорбции влаги. В таких случаях абсолютная величина внутренних напряжений не является решающей в оценке полимеров. Модифицирующие добавки и режимы отверждения полимеров должны выбираться из условия достижения максимальной величины отношения механической прочности к величине внутренних напряжений при нижней рабочей температуре. При этом повышение стойкости к растрескиванию может сопровождаться увеличением абсолютной величины внутренних напряжений, как это происходит в эпоксидных компаундах с наполнителем — молотым кварцем. При определении максимально допустимого количества наполнителя следует исходить из необходимости компенсации температурных деформаций в конструкции. Для этого относительное удлинение при разрыве наполненных полимеров должно составлять не менее 2-3%.

Исходя из вышеизложенного, следует выбирать кристаллический наполнитель с постоянной адсорбционной емкостью, образующей прочные химические связи с полимером (типа рутила, свинцового сурика, молотого кварца). С учетом температурного коэффициента линейного расширения подложки в качестве наполнителя был выбран молотый ситалл.

Таким образом, "конструируя" герметизирующий полимер, необходимо учитывать очень много факторов. Некоторые из них

(количество пластификатора, тип и количество наполнителя) можно предсказать теоретически. Но такие, как тип отвердителя, тип пластификатора, режим отверждения и другие нуждаются в экспериментальной проверке. Исследуя каждый из этих факторов в отдельности, приходится проводить большое количество экспериментов. Например, для исследования влагопоглощаемости, было проделано 24 опыта, причем каждый из них повторялся по 3 раза. При исследовании влияния влаги на электрические свойства компаундов было проведено 10 опытов. В обоих случаях пассивный эксперимент позволил выявить влияние только одного фактора - типа отвердителя.

Однако, оптимальный выбор состава многокомпонентных систем является многофакторной экстремальной задачей. В последнее время начала развиваться математическая теория экстремальных экспериментов, позволяющая выбирать оптимальную стратегию исследования при неполном знании процесса. Решение экстремальных задач с помощью метода планирования эксперимента позволяет находить математическое описание очень сложных и мало изученных систем, значительно сократив количество опытов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С.Н.Журков, Б.Н.Нарзуллаев, ЖТФ, 23, № 10, 1953.
2. С.Н.Журков, Э.Е.Томашевский, ЖТФ, 25, № 1, 1955.
3. А.И.Галущко, М.Н.Васильева, Электронная техника, сер. I4, вып. 5, I78, 1968.
4. В.А.Каргин, Г.И.Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, МГУ, М., 1967.
5. В.Е.Гуль, В.Н.Кулезнев, Структура и механические свойства полимеров, М., 1966.
6. А.К.Варденбург, Л.В.Сурнина, В сб.: Новые компаунды, применяемые в радиоэлектронике, 1968, стр. 53.
7. Полимерные и древесные материалы в машиностроительной, электротехнической и приборостроительной промышленности Азербайджанской ССР, Баку, 1964, стр.84.

8. И.М.Дубовицкая, Влагозащита гибридных микропленочных цепей. Депонированная рукопись. Д-939, 1968.
9. Э.М.Гвирц и др., Диановые эпоксидные смолы марок ЭД-5, ЭД-6, ЭД-П, ЭД-Л, ч.І, ЛДНТП, Л., 1965.
10. К.Н.Власова, Л.И.Чудина, Ю.Н.Зачесов, Пластические массы, № 2, 1962.
11. Э.М.Гвирц и др., Диановые эпоксидные смолы марок ЭД-5, ЭД-6, ЭД-П, ЭД-Л, ч.ІІ, Л., 1965.
12. Л.Б.Азарьян, Обмен опытом в радиоэлектронной промышленности, № 10,8, 1961.
13. Е.И.Фридман, Электронная техника, сер.І4, вып.І, 147, 1968.
14. H. Stamm a.o. Electric, nr. 6, 1965.
15. К.И.Черняк, Эпоксидные компаунды и их применение, "Судостроение", Л., 1967.
16. Д.Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, изд. иностр.лит., М., 1963.
17. Ю.С.Липатов, В сб.: Модификация свойств полимеров и полимерных материалов, Киев, 1965, стр. 56.
18. Е.Б.Тростянская, А.М.Пойманов, Ю.И.Казанский, Механика полимеров, № 1, стр. 26, 1965.
19. Ю.С.Липатов, В сб.: Адгезия полимеров, изд. АН СССР, 1963.
20. Природные и минеральные наполнители. Требования промышленности к качеству минерального сырья. Справочник, 1962.
21. А.И.Галушко, Л.Ф.Чувилина, Обмен опытом в радиоэлектронной промышленности, № 6, 1968.

# EFFECT OF VARIOUS FACTORS ON DAMP-PROOF PROPERTIES OF A COMPOUND

I. Dubovitskaya, A. Tammik

## S u m m a r y

The present paper deals with the factors exerting an influence on activated and non-activated humidity diffusion through a polymer. The paper is also concerned with the action of such factors as the types of the plasticizer, the hardener and the filler on the damp-proof properties of the compound. Experimental data are presented on the paper absorption capacity of some epoxy resins. The damp-proof properties of these compounds were studied on thin-filmed capacitors filled on a glass plate. Experiments were carried out in a moist chamber of the type of TBK-2. When an amine hardener was replaced by a polyamine hardener, some improvement of the damp-proof properties of the construction was observed. It is suggested that a complex assessment of the damp-proof properties of a polymer should be given by the method of the mathematical design of an experiment.

## ПЛАНИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

И.М.Дубовицкая, И.Г.Казарин, А.А.Таммик

Рассматриваются некоторые методы обработки данных, полученных с помощью пассивного и активного экспериментов. Приводится подробное описание методов априорного ранжирования факторов, случайного баланса и полного факторного эксперимента (ПФЭ).

Оптимизация технологических процессов, химических реакций, свойств сплавов и растворов, физико-технических исследований и прочих включают в себя в качестве основного математического аппарата методы пассивного и активного экспериментов, а иногда и те и другие вместе.

Под пассивным экспериментом мы понимаем такой опыт, процесс, реакцию и т.п., в ходе которого исследователь пассивно наблюдает за изменениями параметров технологического процесса, регистрирует эти изменения по контролирующим приборам и поддерживает ход процесса в пределах узкого диапазона изменения входных переменных, заданных в технических условиях на данный процесс. Ввиду того, что изменение входных переменных незначительно, трудно оценить влияние их на выходной параметр. Экспериментатору приходится ждать естественных отклонений в ходе процесса с тем, чтобы наблюдать отклик выходного параметра на эти отклонения. Если число факторов (контролируемых и управляемых) велико, то приходится ждать довольно долго, чтобы можно было оценить коэффициенты влияния этих факторов на выходной параметр. Таким образом, число опытов при пассивном эксперименте велико и уровень шумов значителен. Так, например, для определения гигроскопичности различных материалов, было поставлено большое число опытов, позволивших получить очень малую информацию.

При обработке результатов пассивного эксперимента используются хорошо известные методы математической статистики: регрессионный и корреляционный анализ, анализ кривых распределения, дисперсионный анализ.

Активный эксперимент предусматривает активную тактику исследователя по отношению к процессу, то есть исследователь вводит довольно заметные возмущения на входе процесса (по определенному плану) и изучает на выходе отклик на эти возмущения. Величина возмущения устанавливается самим экспериментатором исходя из априорных сведений о подлежащем оптимизации процессе.

Классический подход к проведению активного эксперимента (метод Зайделя-Гаусса, метод градиента и др.) состоит в варьировании одного фактора при поддержании остальных на постоянных уровнях. При этом методе требуется большое число опытов для оценки степени влияния всех входных переменных и, кроме того, мы не можем оценить взаимодействия между факторами. Особенно сложно использование классического метода планирования при большом количестве переменных факторов, так как практически невозможно поддерживать их на заданном уровне. Факторный метод предусматривает изменение всех факторов одновременно по заранее выбранному плану. Число необходимых при этом опытов резко сокращается и тем больше, чем больше входных переменных. Поскольку все факторы варьируются одновременно, мы можем оценить не только парные взаимодействия, но и взаимодействия высших порядков. Пример движения к оптимуму различными методами [1] показан на рис. 1, где дана поверхность  $y = f(x_1; x_2)$ , представленная в горизонтальных. Движение начинается от точки М.

При методе Зайделя-Гаусса производится поочередное изменение каждого параметра до достижения частного максимума, Так, двигаясь по прямой МN, фиксируем точку N. Далее двигаются вдоль параметра  $x$ , по прямой NK и так далее до достижения оптимума. Недостатки метода:

1. Длинный путь движения к оптимуму.
2. Необходимость фиксирования всех параметров кроме одного

на продолжительное время.

3. При сложной конфигурации поверхности функции  $y = f(x_1, x_2)$  метод вообще не приводит к цели.

Так, точка А фиксируется как оптимальная, ибо движение вдоль  $x_1$  (прямая I-III) и вдоль  $x_2$  (прямая II-IV) не дает результатов.

Метод градиента предусматривает движение к оптимуму по наискратчайшему пути, для чего в начальной точке М делается два пробных шага в точку 1 и точку 2 и вычисляется направление градиента  $MM^I$ . Производится движение по этому направлению с некоторым шагом. Величина шага движения и пробного шага уменьшается по мере продвижения к оптимуму. После каждого шага делается корректировка направления градиента с помощью пробных шагов ( $1^I$ ;  $2^I$  в точке  $M^I$ ;  $1^{II}$ ;  $2^{II}$  в точке  $M^{II}$  и т.д.).

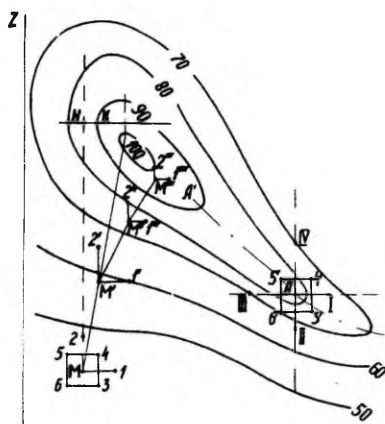


Рис. I. Движение по поверхности отклика к оптимуму различными методами.

К недостаткам метода градиента следует отнести отсутствие информации о взаимосвязи параметров между собой и неэффективность метода при наличии случайных возмущений. Кроме того, при сложной конфигурации функции  $y = f(x_1; x_2)$  метод не приводит к цели. Действительно, пробные шаги из точки А в любую сторону (I, II, III, IV) дают уменьшение  $Y$  и точка А фиксируется как оптимальная.

Факторным методом поиска оптимальных условий является метод Бокса-Уилсона, при котором, как и в методе градиента, вычисляется направление градиента, но движение производится до достижения частного экстремума, как в методе Зайделя-Гаусса. Этим достигается некоторая экономия числа производимых экспериментов, хотя путь движения к оптимуму может несколько растянуться. Градиент вычисляется уже по четырем точкам (3, 4, 5, 6 в точке М), что позволяет определить его более точно, так как на каждом из уровней фактор находится два раза (для  $x_1$  на нижнем уровне точки 5 и 6) и есть возможность усреднить результаты двух шагов (для  $x_1$  шаг из точки 6 в точку 3 и из точки 5 в точку 4). Кроме того, переход из точки 6 в точку 5 и из точки 4 в точку 3 позволяет определить связь параметров между собой и влияние их произведения на  $Y$ .

Четыре опытных точки для двух параметров дают возможность найти математическое описание поверхности в окрестности этих точек в виде:

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{12} x_1 x_2 \quad (I)$$

Таким образом, в случае попадания в точку А, удается разобраться в ситуации и найти направление АА, позволяющее выйти в район оптимума.

Выбор оптимального планирования эксперимента возможен только тогда, когда достаточно четко сформулированы априорные сведения о процессе. Если о процессе ничего не известно, то трудно отдать предпочтение тому или иному методу планирования. Приступая к анализу процесса или реакции, следует учитывать мнения возможно большего числа специ-



алистов и различных научных школ. В противном случае может оказаться, что некоторые факторы, влияющие на выходной параметр, выпали из поля зрения исследователя. Для ранжирования факторов по степени влияния их на выходной параметр можно использовать метод ранговой корреляции [2].

В основе метода лежит опрос группы исследователей относительно степени влияния рассматриваемых факторов на выходной параметр. Каждый исследователь приписывает факторам тот или иной вес, в зависимости от степени влияния данного фактора на выходной параметр. В случае, если исследователь не может разграничить два или несколько факторов, вводятся так называемые "связанные ранги". Например, исследователь не может провести четкой границы между 3, 4 и 5 факторами, тогда всем трем приписывается средний ранг, равный  $1/3 \cdot 3 + 4 + 5 = 4$ . По окончании ранжирования производится расчет коэффициента конкордации, определяющий согласованность мнений группы исследователей:  $W = S / (\frac{1}{12} m^2 (n^2 - n) - m \sum_i T_i)$

$$S = \sum_{i=1}^n \left( \sum_{j=1}^m a_{ij} - t_j \right)^2; \quad L = \frac{1}{n} \cdot \left( \sum_{j=1}^m a_{1j} + \sum_{j=1}^m a_{2j} + \dots + \sum_{j=1}^m a_{nj} \right) \quad (2)$$

где

$$T_i = \frac{1}{12} \sum_j (t_j^3 - t_j);$$

$t_j - j$  - е число одинаковых рангов в  $i$ -м ранжировании,  
 $m$  - число исследователей,  
 $n$  - число факторов.

Значимость коэффициента конкордации оценивается по критерию

$$\chi^2 = m(n-1)W, \quad (3a)$$

или для связанных рангов:

$$\chi^2 = S / \left( \frac{1}{12} mn(n+1) - \frac{1}{n-1} \sum_i T_i \right). \quad (3b)$$

Для 1,0 %-го уровня значимости при  $\nu = n - 1$  степеней свободы находим величину  $\chi^2_{\text{табл.}}$ . Если теперь  $\chi^2 > \chi^2_{\text{табл.}}$ , то с вероятностью  $> 99\%$  можно утверждать, что существует определенная согласованность специалистов относительно степени влияния исследуемых факторов. Получение значимого коэффициента конкордации дает возможность построить среднюю априорную диаграмму рангов, на которой факторы располагаются в порядке

возрастания суммы рангов (рис.2). После построения диаграммы необходимо убедиться, что убывание вносит случайный характер. Если распределение неравномерное, убывание монотонное, желательно включить в физический эксперимент все факторы. Если распределение неравномерное, убывание экспоненциальное, то возможно априорное отсеивание ряда факторов, отнесенных к шумовому полю. Если же распределение равномерное - уровень априорной информации весьма низок, и поэтому все факторы должны включаться в физический эксперимент.

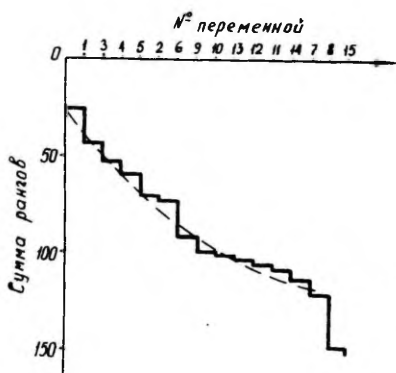


Рис. 2. Ранжирование эффектов.

Довольно часто, особенно при анализе сложных технологических процессов, мы имеем дело с большим числом факторов, определяющих протекание процесса и влияющих на параметр оптимизации. Для выделения основных факторов и их парных взаимодействий можно применить отсеивающие эксперименты [2]. Отсеивающие эксперименты ставятся в случае, если исследователь заранее не знает, как ранжируются эффекты, ответственные за протекание процесса. Расположив эти эффекты в поряд-

ке убывания вносимого ими вклада, получим затухание экспоненциального типа, показанное на рис. 3. Эффекты, попадающие в правую часть диаграммы ранжирования, относятся к шумовому полю, на фоне которого необходимо выделить значимые эффекты, попавшие в левую часть диаграммы.

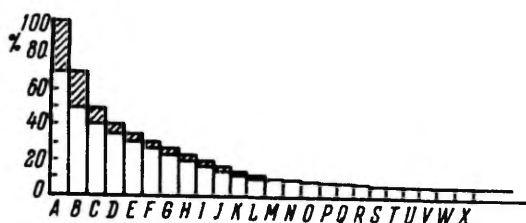


Рис. 3. Затухание экспоненциального типа.

Если имеются данные, полученные при пассивном экспериментировании, то удобно применение упрощенного метода, предложенного Б.Н.Мойсюком [3], в основе которого лежит метод случайного баланса. Однако, этот метод не может быть применен при режимах протекания процесса, близких к оптимальным и с узким диапазоном изменения входных переменных (при котором не удается получить отклик на эти изменения). В остальных случаях метод обладает высокой чувствительностью и избирательностью. Не следует, однако, забывать о физической сущности выделенных факторов и их взаимодействий, ибо иногда выделенный эффект

оказывается ложным. Для более точной оценки степени влияния выделенных факторов можно поставить полный факторный эксперимент (ПФЭ) (см. [5]), или использовать дробные реплики от него, что весьма существенно снижает число опытов при большом числе переменных (2,3,4). При факторном эксперименте все уровни одного фактора комбинируются со всеми уровнями остальных факторов. Если применение одного фактора сопровождается различными изменениями результатов при разных уровнях другого фактора, то между ними имеется взаимодействие. Основными достоинствами факторного эксперимента являются: 1. Большая эффективность по сравнению с экспериментами, где происходит изменение только одного фактора.

2. При вычислении влияния каждого фактора используются все данные.

3. Выявляются возможные взаимодействия между факторами.

Для отсеивания небольшого числа значимых эффектов на шумовом поле используется метод случайного баланса. Сущность этого метода заключается в следующем. Допустим, что изучается "к" эффектов, создаваемых линейными членами и парными взаимодействиями. В этом случае результаты эксперимента можно представить линейной моделью (полагая, что некоторые  $X_i = X_0 X_i$ ).

Обозначим случайную составляющую (ошибку опыта) через  $u$  и произведем произвольное расщепление линейной модели:

$$\begin{aligned} y &= \beta_0 + \beta_1 x_1 + \dots + \beta_{k-l} x_{k-l} + \beta'_1 x_1 + \beta'_2 x_2 + \dots + \beta'_l x_l + u = \\ &= \beta_0 + \beta_1 x_1 + \dots + \beta_{k-l} x_{k-l} + \alpha; \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \alpha &= \beta'_1 x_1 + \beta'_2 x_2 + \dots + \beta'_l x_l + u, \\ \sigma^2\{\alpha\} &= \beta_1'^2 \sigma^2\{x_1\} + \beta_2'^2 \sigma^2\{x_2\} + \dots + \beta_l'^2 \sigma^2\{x_l\} + \sigma^2\{u\}. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь из общего числа "к" эффектов выделено  $k-l$  значимых эффектов и  $l$  эффектов отнесено к шумовому полю. Пользуясь обычными методами регрессионного анализа можно оценить  $k-l$  эффектов на шумовом поле, созданном  $l$  эффектами. При наличии факторов, принимающих только дискретные значения (например, факторы, характеризующие качество), результаты экспериментов представляют в терминах факторного анализа. Наиболее

удобной является обработка результатов эксперимента с помощью диаграмм рассеяния, где значимые эффекты выделяются либо визуально (сравнением медиан), либо по количеству точек, выделенных в верхней и нижней частях диаграммы рассеяния (рис. 4).

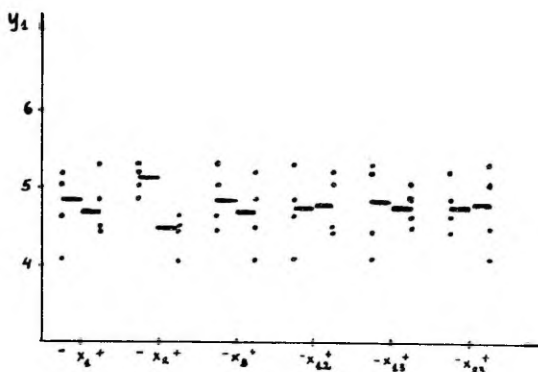


Рис. 4. Диаграмма рассеяния.

Для количественной оценки этих факторов составляется таблица с несколькими входами. На первом этапе статистического анализа выделяются и оцениваются линейные эффекты, для которых снова строится диаграмма рассеяния. Следующий этап статистического анализа заключается в построении диаграммы рассеяния для эффектов взаимодействия. Метод случайного баланса можно рассматривать как своеобразное сочетание узнавания зрительного образа с обычным регрессионным анализом. На первом этапе исследователь должен в результатах эксперимента узнать образ, заданный экспоненциальной кривой, представленной на рис. 3. На втором этапе изучения эффекты, отобранные на шумовом поле путем узнавания образа на диаграмме рассеяния, могут быть уточнены вычислениями, выполняемыми с помощью таблиц с двумя и тремя входами. Эта операция эквивалентна обычному регрессионному анализу. Если имеется возмож-

ность использовать ЭВМ на каждом этапе исследования, то вместо таблиц с двумя и тремя входами строится матрица независимых переменных  $X_I X_I$  по всем тем эффектам, которые были признаны значимыми на первом этапе узнавания. Затем, как обычно, с помощью ЭВМ находят матрицу коэффициентов нормальных уравнений  $X_I X_I$  и обратную ей матрицу  $(X_I X_I)^{-1}$ . После снятия значимых эффектов весь цикл повторяется - опять производится узнавание доминирующих эффектов по диаграммам рассеяния и для них строится новая матрица  $X_2$  и т.д. В случае, если факторы варьируются более чем на двух уровнях, задача может быть решена только с применением ЭВМ. Таким образом, планирование эксперимента является новым подходом к исследованию, в котором математическим методам отводится активная роль.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Труды МЭИ, вып. 51, 1963.
2. Налимов В.В., Чернова Н.А., Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. "Наука", М., 1965.
3. Планирование эксперимента. Отв.ред. Г.К.Круг, "Наука", М., 1966.
4. Хикс Ч. Основные принципы планирования эксперимента, "Мир", М., 1967.
5. Дубовицкая И.М., Казарин И.Г., Таммик А.А., Исследование влагозащиты порошковых ЭЛК методом планирования эксперимента. Наст.сборник, стр.97.

## DESIGN OF AN EXPERIMENT

I. Dubovitskaya, I. Kazarin, A. Tammik

### S u m m a r y

The present paper discusses some methods for the treatment of data obtained by the aid of a passive and an active experiment. In the treatment of the results of a passive experiment, well-known methods of mathematical statistics are used, such as regression and correlation analysis, analysis of distribution curves and variance analysis. The classical approach to the conducting of an active experiment (the Zaidel-Gauss method, the gradient method) consists in the variation of one factor, maintaining other factors at constant levels. The factorial method (the Box-Wilson method) provides for the simultaneous alteration of all factors according to an earlier fixed plan. In the presence of data obtained with the help of a passive experiment it is convenient to apply a simplified method proposed by B.N. Moisyuk, which is based on a random balance. For a more accurate assessment of the degree of the effect of established factors it is possible to conduct a factorial experiment. The paper includes a detailed description of the methods for a priori deciphering of factors, random balance and a complete factorial experiment.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛАЖНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

И.М.Дубовицкая, Г.В.Меркушева, А.А.Таммик

Приводится обзор существующих методов определения влажностных характеристик. Из всех описанных методов, наиболее приемлемым считается кулонометрический, обладающий достаточной точностью при сравнительно простоте средств измерений.

Методы определения влажностных характеристик можно разделить на 3 основные группы: весовые, сорбционные и мембранные. При выборе метода измерения целесообразно рассмотреть все имеющиеся способы.

### I Весовые методы.

#### I. Метод равновесного влагопоглощения.

Этот метод, предложенный Эндрюсом и Джонстоном [1], заключается в снятии кривых кинетики сорбции материала в зависимости от времени пребывания образца в условиях повышенной влажности до насыщения. Исходя из основного дифференциального уравнения диффузии Фика:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (1)$$

Эндрюсом и Джонстоном для коэффициента диффузии получено следующее выражение:

$$D = -\frac{4d^2}{\pi^2} \lg \frac{Q}{Q_\infty} \left(1 - \frac{Q}{Q_\infty}\right) = \frac{d^2}{\pi^2} [-0,0854 - 0,933 \lg(1 - \frac{Q}{Q_\infty})], \quad (2)$$

где  $d$  - половина толщины образца,  
 $Q$  количество влаги, поглощенное образцом за время  $\tau$ ,  
 $Q_\infty$  - количество влаги, поглощенное образцом при насыщении.



Зная равновесное значение влагопоглощения, можно определить коэффициент растворимости:

$$h = \frac{Q_{\infty} \cdot \rho}{G \cdot p}, \quad (3)$$

где  $p$  - парциальное давление паров воды в тор,  
 $G$  - первоначальный вес образца в г,  
 $\rho$  - удельный вес материала образца в г/см<sup>3</sup>.

Метод Эндрюса и Джонстона весьма прост, позволяет определить влажностные характеристики при повышенных температурах, не требует специального оборудования и практически сводится к периодическому взвешиванию образцов на аналитических весах.

К недостаткам этого метода следует отнести длительность эксперимента и малую чувствительность, не позволяющую изучать малосорбирующие материалы.

## 2. Динамический сорбционный метод.

Этот метод, предложенный М.М.Михайловым и М.П.Тарасовой [2], прост и позволяет за сравнительно короткое время одновременно определить влажностные характеристики  $P$ ,  $D$  и  $h$ .

Экспериментальная часть такая же, как и в методе равновесного влагопоглощения. Расчет коэффициента диффузии ведется по формуле, полученной из уравнения Эндрюса и Джонстона:

$$D = \frac{4d^2 \lg Z}{\pi^2 \tau_1 \lg e}, \quad (4)$$

где

$$Z = \frac{Q_2}{2Q_1} \pm \sqrt{\left(\frac{Q_2}{2Q_1}\right)^2 - \frac{\pi^2(Q_2 - Q_1)}{Q_1}}.$$

Величины  $Q_1$  и  $Q_2$  обозначают количество воды, поглощенной половиной толщины образца соответственно за время  $\tau_1$  и  $\tau_2$ . К достоинствам метода следует отнести его простоту и относительно короткое время измерений по сравнению с методом равновесного влагопоглощения. Однако, для тонких образцов (менее 0,3 мм) он дает заметную ошибку в определении влажностных характеристик. Кроме того, не исключена возможность га-

зоотдачи материала, приводящей к убыли веса.

### 3. Метод Тейлора.

Метод Тейлора, положенный в основу американских норм по определению влажностных характеристик А. S . Т. ME - 96 - - 53 T, заключается в следующем. На стаканчик с плоским шлифом накладывается образец испытуемого материала и с помощью замазок или уплотняющих зажимов обеспечивается отсутствие сообщения внутреннего содержания стакана с внешней средой по шлифу между стаканом и образцом. Внутри стакана находится раствор, создающий необходимую относительную влажность, а сам стакан с образцом помещается в эксикатор с водоотнимающим веществом ( $P_2O_5$ ,  $CaCl_2$ ,  $H_2SO_4$  и др.), где создается близкая к нулю относительная влажность. Через определенные промежутки времени производится взвешивание сосуда с образцом и определяется уменьшение веса за счет ухода молекул водяного пара через толщу испытуемого материала. Взвешивание производится на аналитических весах до установления одинаковой убыли веса за равные промежутки времени.

Величину влагопроницаемости можно определить и по увеличению веса. Для этого в стакан с укрепленным на нем образцом помещают водоотнимающее вещество ( $P_2O_5$ ,  $CaCl_2$ ,  $H_2SO_4$ ), а необходимая влажность создается в эксикаторе. Коэффициент влагопроницаемости вычисляют по формуле:

$$P = \frac{Qd}{St \Delta p}, \quad (5)$$

где  $Q$  - равновесная прибыль в весе за время  $t$ ,

$S$  - площадь образца, в  $см^2$ ,

$\Delta p$  - давление водяных паров при соответствующей влажности, в тор,

$d$  - толщина образца, в см.

К недостаткам этого метода следует отнести его малую чувствительность и отсутствие возможности контроля тщательности заделки образца перед опытом. Кроме того, данный метод не дает возможности контроля собственной газоотдачи материа-

ла, что также приводит к дополнительной погрешности измерений.

## II Сорбционный метод

Этот метод, предложенный Давыдовым и усовершенствованный Хурковым [3], заключается в следующем. Если однородную пленку поместить в атмосферу газа или пара, то при постоянном давлении и температуре через некоторое время установится равновесие, при котором растворенный пар равномерно распределится по всему объему вещества. Скорость процесса диффузии определяется коэффициентом диффузии  $D$ , при условии, что сорбция поверхности происходит мгновенно и коэффициент прилипания  $K$  велик:

$$D = \frac{d^2}{dt^2} - \frac{d}{dt} \ln(N_p - N), \quad (6)$$

где  $N_p$  — установившийся в результате насыщения вес пленки,  
 $N$  — вес в момент времени  $t$ ,  
 $d$  — толщина пленки в см.

Измерение коэффициента диффузии производится на установке (рис. 1), состоящей из спирали для подвешивания пленки, колбы, соединенной с вакуумной системой и колбой с исследуемой жидкостью. Наблюдения за спиралью ведутся с помощью катетометра, позволяющего измерять удлинения спирали с точностью до 0,01 мм. Вольфрамовые спирали позволяют взвешивать с точностью  $1-5 \cdot 10^{-5}$  г, кварцевые — с точностью  $5 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$  г. Определив с помощью катетометра первоначальный вес предварительно высушенной в вакууме пленки, колбу заполняют парами воды. Давление пара измеряется U-образным манометром. Снимается удлинение спирали через определенные промежутки времени вплоть до насыщения, наступающего через 30–180 мин ввиду малого веса пленки. Точность измерения  $D$  зависит от толщины пленки и ее однородности, а также от чувствительности спирали и катетометра.

Сорбционный метод позволяет измерять коэффициент диффузии в широком температурном интервале и определять

температуру перехода из твердого в высокоэластическое состояние ( $T_g$ ). Сорбционные весы позволяют, кроме того, изучать процессы термического расширения в пленках.

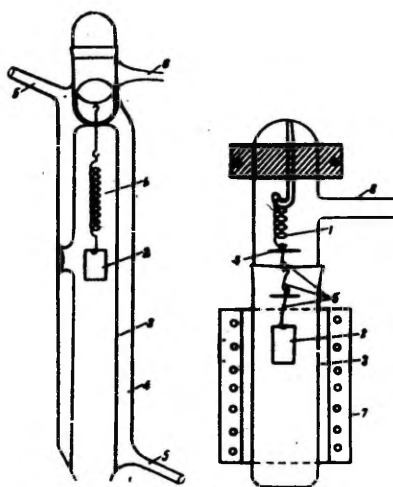


Рис. 1. Установка для определения влажностных констант сорбционным методом. 1-спираль; 2-испытуемая пленка; 3-вакуумная колба.

### III Мембранные методы

Общим для большого многообразия мембранных методов является принцип создания разности давлений пара или газа по обе стороны мембраны. Преимущество их перед другими методами заключается в том, что, используя испытуемый образец в качестве мембраны, они имитируют реальные условия работы герметика (по одну сторону находится среда с повышенной влажностью, а по другую сторону в начальный момент давление водяных паров равно нулю). Мембранные методы различаются лишь способом определения количества влаги, проникшей через мембрану.

## 1. Метод изменения давления.

При определении влагопроницаемости по методу изменения давления испытуемый образец помещается в специальную диффузионную камеру, в которой по одну сторону устанавливается определенное давление водяных паров, а по другую - создается вакуум. Этот метод был предложен Дайнесом [4], а позднее использован Р.Бэррером [5]. При использовании метода изменения давления в одном опыте возможно установить все влажностные характеристики исследуемого материала. Это можно обосновать, рассмотрев решение уравнения диффузии (для нестационарного состояния потока). Наблюдение за изменением давления от времени при прохождении водяных паров через испытуемый материал показывает, что постоянное количество газа, проходящего через мембрану в единицу времени, устанавливается через определенный отрезок времени. На рис.2 представлена зависимость давления на сухой стороне образца от времени прохождения потока. Время запаздывания, отмеченное отрезком  $\tau_3$ , равно:

$$\tau_3 = \frac{d^2}{6D} \quad (\text{по Бэрреру}), \quad (7)$$

где  $d$  - толщина образца,  
 $D$  - коэффициент диффузии.

Коэффициент влагопроницаемости подсчитывается по формуле:

$$P = \frac{Qd}{St \Delta p}, \quad (8)$$

где  $Q$  - количество воды в граммах, прошедшее за время в часах,  
 $S$  - поверхность образца в  $\text{см}^2$ ,  
 $d$  - толщина образца в см,  
 $\Delta p = p_1 - p_2$  - разность давлений на мокрой и сухой стороне образца.

Количество воды  $Q$  в граммах вычисляется по формуле, полученной из уравнения Клайперона:

$$Q = \frac{p_2 V M}{R T}, \quad (9)$$

где  $p_2$  - давление в тор., создаваемое парами воды, проникающими через образец в измерительную систему.  
 $V$  - объем измерительной части системы,  $\text{см}^3$ ,  
 $T$  - абсолютная температура,  $^\circ\text{К}$ ,  
 $M$  - молекулярный вес воды,  
 $R$  - газовая постоянная, равная при выбранных единицах  $62, 37 \cdot 10^3 \text{ см}^3 \cdot \text{тор/град.}$

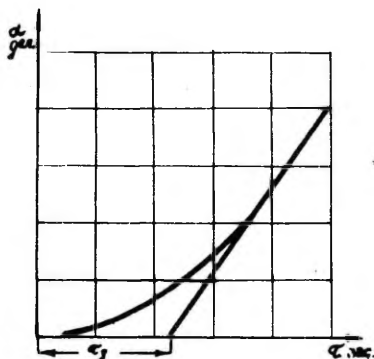


Рис. 2. Зависимость изменения давления в измерительном объеме от времени опыта.

Вакуумная установка для испытаний по методу изменения давления состоит из следующих частей (рис.3): Форвакуумного и диффузионного (6) насосов для откачки установки, калиброванного объема (3), куда расширятся водяные пары, проникшие через образец, диффузионной камеры (I) с плоскопараллельными шлифами, состоящими из двух частей, разделенных мембраной из исследуемого материала, сосуда с водой (4), находящейся под давлением насыщенного пара при данной температуре, измерительного манометра (7) и стеклян-

ных соединительных трубок (8).

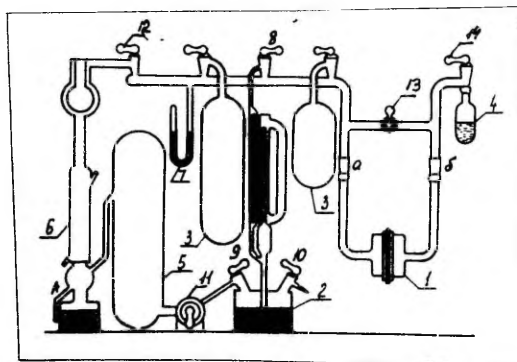


Рис. 3. Вакуумная установка для определения влажностных характеристик по методу изменения давления.

Благодаря большой чувствительности метода, время, необходимое для определения влажностных характеристик, несоизмеримо меньше, чем при весовых методах. Кроме того, этот метод позволяет снимать температурные зависимости влажностных характеристик материала.

Вместе с тем, метод изменения давления обладает рядом недостатков:

- наблюдение за изменением давления в измерительной части вакуумной камеры нельзя вести непрерывно;
- каждое измерение давления требует перекрытия сообщения между вакуумной и измерительной частями манометра, увеличивая время измерений;
- наиболее существенным недостатком метода изменения давления является глубокий вакуум на "сухой" стороне образца, что довольно редко осуществляется в реальных условиях.

## 2. Кулонометрический метод.

При измерении этим методом количества водяных паров, прошедших через мембрану, используется кулонометрический датчик, предложенный Ф.А.Кейделем в 1958 году [6]. Применение такого датчика позволяет отказаться от высокого вакуума, что максимально приближает работу мембраны к реальным условиям работы герметика.

Кулонометрические датчики предназначены для определения микроконцентраций влаги в газовой среде с большой степенью точности и отличаются сравнительной простотой при высокой чувствительности к влаге. Принцип действия датчика - непрерывный и полный электролиз влаги, поглощаемой влагочувствительным элементом датчика. Материалом влагочувствительного элемента служит фосфорный ангидрид, являющийся высокоэффективным адсорбентом и не подверженный электролизу. Чтобы электролиз поглощенной влаги был полным, на датчик подается напряжение постоянного тока выше потенциала разложения воды. Количество воды  $M$ , подвергнутой электролизу, определяется по закону Фарадея:

$$M = \frac{Q_e}{F}, \quad (10)$$

где  $e$  - химический эквивалент воды, равный 9 г.

$Q$  - количество прошедшего электричества,

$F$  - число Фарадея.

Зная  $M$ , можно определить постоянную влагонепроницаемости по следующей формуле

$$P = \frac{Md}{Sp}, \quad (11)$$

где  $d$  - толщина образца, см,

$S$  - площадь образца, см<sup>2</sup>,

$P$  - давление паров на "мокрой" стороне образца, тор

Коэффициент диффузии  $D$  определяется по формуле:

$$D = \frac{d^2}{6\tau_3}, \quad (12)$$



где  $\tau_3$  - отрезок времени в часах, отсекаемый на оси абсцисс продолжением прямолинейной части зависимости  $\alpha = f(\tau)$   
 $d$  - толщина пленки в см.

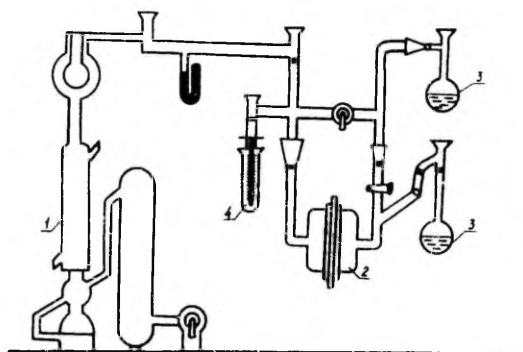


Рис. 4. Схема установки для определения влажностных характеристик кулонометрическим методом.

Вакуумная установка (рис.4) представляет собой сосуд из молибденового стекла с двумя разъёмными частями, между плоскопараллельными шлифами которых ставится образец испытуемого материала. В верхней части сосуда имеются молибденовые выводы для присоединения кулонометрического датчика, в нижней его части находится колба с дегазированной водой, соединяющаяся с сосудом при помощи крана. Обе части сосуда имеют отводы с кранами для откачки воздуха с помощью форвакуумного масляного насоса. Насос высокого вакуума не требуется, так как давление водяных паров над кулонометрическим датчиком менее  $2 \cdot 10^{-5}$  тор, поэтому сам датчик обеспечивает высокую степень обезвоживания мембраны. Электрическая измерительная часть (рис.5) состоит из источника

питания датчика постоянным электрическим током, прибора, показывающего величину тока в цепи и интегратора для регистрации количества электричества, идущего на электролиз воды, проникшей через мембрану. На обезвоженный образец испытуемого материала подают с одной стороны мембраны определенное давление водяных паров и снимают зависимость  $\alpha = I / Q$  / , где  $\alpha$  - количество электричества в делениях шкалы интегратора. Из этих показаний  $\alpha_1$ , интегратора следует вычесть  $\alpha_2$ , определяемое количеством электричества (в делениях шкалы интегратора), обусловленное фоновым током датчика за то же время, что и  $\alpha_1$ . Опыт заканчивается, когда за равные промежутки времени будут отсчитываться одинаковые  $\alpha_1$ , что определяется постоянством количества влаги, проходящей через образец за единицу времени.

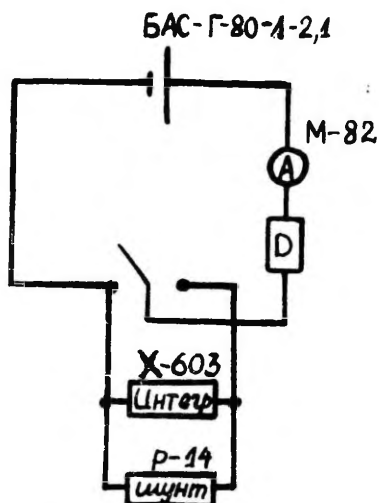


Рис. 5. Электрическая схема установки для влажностных характеристик кулонометрическим методом.

Кулонометрический метод обладает высокой точностью измерений. Кроме сравнительной простоты измерительных средств, к достоинствам метода следует отнести существенное уменьшение времени кондиционирования образца (для метода измерения давления, например, образец должен быть не только высушен, но и обезгажен).

К недостаткам этого метода относится возможность появления некоторой ошибки в измерениях при высокой температуре за счет положительного температурного коэффициента электролитической пленки влагочувствительного элемента.

### 3. Метод радиоактивных индикаторов.

Применение радиоактивных изотопов в качестве индикаторов представляет большой интерес при измерении влажностных констант методом изменения давления. В этом случае воду "метят" радиоактивным изотопом водорода - тритием, период полураспада которого равен 12,46 года. Для определения активности паров воды, продиффундировавшей через мембрану, используется счетчик Гейгера-Мюллера [7].

Экспериментальная установка представляет собой стеклянную вакуумную систему, выполненную из молибденового стекла и разделенную исследуемой пленочной мембраной на две части (рис. 6). По одну сторону мембраны создается давление радиоактивной воды определенной активности, по другую - счетчиком Гейгера-Мюллера фиксируется количество атомов трития, прошедших через образец. Измеряя через 5-10 мин количество импульсов в минуту, строят кривую числа импульсов во времени. Продолжив касательную к полученной кривой до пересечения с осью времени, определяется время задержки  $T_3$ , что позволяет вычислить коэффициент диффузии по формуле (12).

Чтобы рассчитать коэффициент влагопроницаемости  $P$ , принимаются следующие допущения:

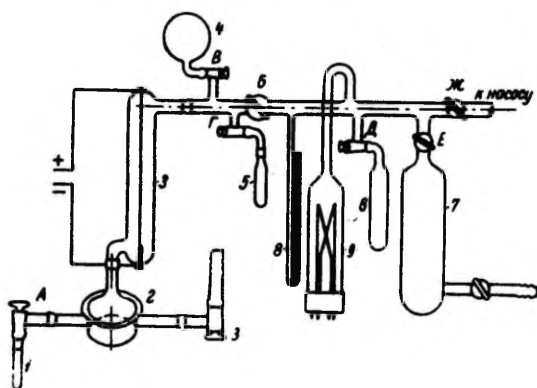


Рис. 6. Схема установки для измерения влажностных характеристик полимеров методом радиоактивных индикаторов.

- молекулярный вес обычной и тяжелой воды, меченой тритием считаем одинаковым, так как при активности тяжелой воды в 1 мкюри в 1 грамме обычной воды находится лишь  $8,6 \cdot 10^{-4}\%$  воды, меченой тритием;

- процесс диффузии влаги через мембрану не сопровождается изотопическим эффектом (продиффундировавшие частицы не обедняются радиоактивными молекулами воды).

Количество продиффундировавших паров воды в граммах определяется из уравнения:

$$Q = \frac{N}{\alpha N_0 k_3 k_u}, \quad (13)$$

где  $N$  - число считаемых импульсов в минуту,

$N_0$  -  $2,2 \cdot 10^9$  имп/мин при активности 1 мкюри/г,

$\alpha$  - удельная активность исследуемого препарата в мкюри/г,

$K_3$  - коэффициент эффективности, измеряемый отношением отсчитываемых частиц к числу всех частиц, попадающих в счетчик,

$K_{ц}$  - коэффициент использования установки, определяемый отношением полезного объема установки к полному объему.

Коэффициент влагопроницаемости  $P$  определяется по формуле (8).

Чувствительность установки в значительной степени зависит от удельной активности воды. Для определения малых коэффициентов влагопроницаемости требуется вода большей активности (порядка  $50 + 100$  мкюри), а для определения больших  $P$  (порядка  $10^{-7}$  г/см.тор.час) можно уменьшить активность до  $1 - 0,1$  мкюри.

Помимо большой чувствительности этого метода (менее  $10^{-9}$  г воды), преимущество его состоит в том, что перед измерениями не требуется тщательной подготовки образцов (сушки и дегазации), что отнимает много времени.

К числу недостатков метода следует отнести сложность аппаратуры и опасность при работе с радиоактивными изотопами.

Учитывая достоинства и недостатки перечисленных методов, следует отдать предпочтение кулонометрическому как наиболее точному при сравнительной простоте средств измерения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Andrews, D., I. Johnston, J. Amer. Chem. Soc., 46, p. 640, 1924.
2. М.М. Михайлов, М.П. Тарасова, ЖТФ, 24, вып. II, 1954.
3. С.И. Журков, Г.Я. Рыскин, ЖТФ, 24, вып. 5, стр. 797, 1954.
4. H.A. Daynes, Proceedings of the Royal Society of London, 97, 1920.

5. Р.Бэррер, Диффузия в твердых телах, М., 1948.
6. F.A.Keidel, *Analyt.Chem.*, #12, 2048, 1959.
7. М.М.Михайлов, Влагопроницаемость органических диэлектриков, Госэнергоиздат, 1960.

## METHODS OF INVESTIGATING HUMIDITY CHARACTERISTICS

I. Dubovitskaya, G. Merkusheva, A. Tammik

### S u m m a r y

The paper presents a review of the methods existing for the measuring of humidity characteristics - those of weight, sorption and membrane. Of the methods of measuring weight, the report discusses the method of balanced absorption, the dynamic method of sorption and the method of Taylor. It is pointed out that the sorption methods of Davydov and Zhukov enable one to study processes of thermal dilatation in films. Real conditions of the operation of epoxy resins are best imitated by membrane methods for the measuring of humidity constants. Of these methods, the method of measuring pressure, the coulombmetrical method and the method of radioactive indicators are dealt with. On the basis of the analysis of the existing methods of measuring humidity characteristics, the coulombmetrical method is recommended as the most accurate one taking into consideration the simplicity of measuring devices.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАЖНОСТНЫХ КОНСТАНТ ЭПОКСИДНО-ПОЛИ-АМИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

И.М.Дубовицкая, Г.В.Меркушева, А.А.Таммик

Приводятся результаты измерений влажностных характеристик некоторых эпоксидно-полиамидных композиций кулонометрическим методом.

Для измерения влажностных характеристик эпоксидно-полиамидных компаундов использовался кулонометрический метод. Учитывая, что верхний рабочий диапазон порошковых ЭЛК сравнительно низок ( $60^{\circ}\text{C}$ ), ошибкой измерения за счет положительного температурного коэффициента электролитической пленки влагочувствительного элемента можно пренебречь.

Установка для измерения влажностных характеристик кулонометрическим методом (рис. 1), сконструированная в ЛПИ им. М.И.Калинина, состоит из вакуумной системы статического типа и измерительного элемента с подключенной к нему электрической схемой (рис. 2). Количество воды, прошедшей через образец, измеряется кулонометрическим датчиком влажности, который присоединяется к молибденовым выводам специального цилиндра со шлифом.

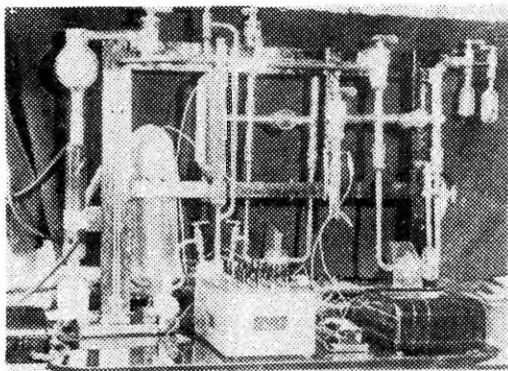


Рис. 1. Вакуумная установка для измерения влажностных характеристик кулонометрическим методом.

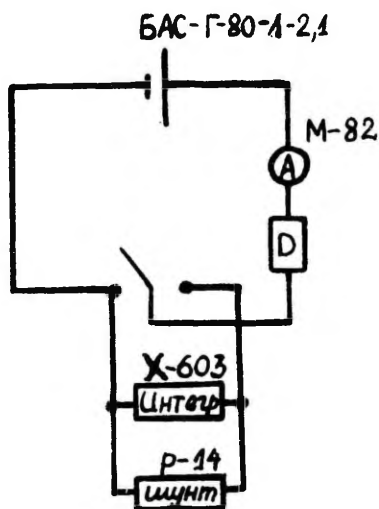


Рис. 2. Электрическая схема установки для определения влажностных характеристик кулонометрическим методом.

Измерительный элемент изготавливается следующим образом [1]. Стеклопалочка диаметром 10 мм и длиной 8–10 см, нагретая в пламени газовой горелки, погружается в расплавленный парафин. После охлаждения на поверхности стекла образуется тонкий слой парафина, в котором нарезается канавка шагом 1,5 мм. Между витками ее нарезается точно такая же канавка. Полученная заготовка опускается в концентрированную плавиковую кислоту и выдерживается в ней 8–10 мин. В тех местах, где снята пленка парафина, вытравливается бороздка в толще стекла. Заготовка тщательно промывается сначала в холодной воде для удаления следов кислоты, а затем в горячей для удаления пленки парафина с поверхности стекла. В качестве электродов используется платиновая проволока диаметром 0,5 мм, которая укладывается в канавки и закрепляется на другом конце трубки вплавлением в стеклянную бусинку. После промывки и высушивания на заготовку наносится влагочувствительный элемент датчика – фосфорный ангидрид.



Тонкий слой гидратированного фосфорного ангидрида образуется между проволочными электродами после окунания в 10% раствор  $P_2O_5$  и высушивается в струе теплого воздуха. В таком состоянии датчик подключается к вакуумной установке путем помещения его в стеклянный цилиндр со шлифом и присоединяется к молибденовым выводам. Окончательная сушка датчика производится при вакуумировании установки с подачей на него постоянного напряжения ступенями, начиная с 2,5 в - потенциала разложения воды. В дальнейшем датчик постоянно находится под напряжением 96 в. После длительного вакуумирования на датчике, находящимся под напряжением, устанавливается постоянное значение тока (фоновый ток). Это минимальное при данном напряжении значение тока определяется остаточной проводимостью датчика. Принцип работы кулонометрического датчика влажности заключается в следующем. Пленка сухого фосфорного ангидрида, являясь прекрасным адсорбентом воды, захватывает влагу из окружающего пространства. При постоянном напряжении, приложенном к датчику, происходит электролитическое разложение воды на  $O$  и  $H_2$ .

Регенерированная сухая пленка фосфорного ангидрида захватывает новые порции влаги, способствуя непрерывному воспроизведению процесса. Количество воды, подвергнутое электролизу, определяется по закону Фарадея. Ввиду высокой чувствительности кулонометрического датчика (менее  $1 \cdot 10^{-7} г$ ), регистрирующий прибор также должен обладать высокой чувствительностью. Счетчик типа Х-603, производимый Ленинградским Электромеханическим заводом, удовлетворяет этим требованиям. Электрическая схема установки (рис. 2) состоит из аккумуляторной батареи БАС-Г-80-Д-2, многопредельного микроамперметра М-82 и интегратора Х-603, причем последний включается в цепь только на время измерений, в то время как датчик находится постоянно под напряжением.

Измерение влажностных характеристик материалов производится датчиком, высушенным до постоянного значения остаточного (фонового) тока. Образец, имеющий диаметр, больший диаметра шлифов сосуда, помещается между шлифами, смазанны-

ми вакуумной замазкой и подключается к форвакуумному насосу. После предварительной откачки масляным насосом, образец высушивается датчиком, поскольку давление водяных паров над пленкой гидратированного  $P_2O_5$  весьма мало (менее  $1 \cdot 10^{-5}$  тор). Влажностные характеристики определяются в одном опыте, причем снятие показаний начинается после установления постоянного тока на датчике во время сушки образца (не более 10–15 а).

Снимается зависимость количества электричества, идущего на электролиз воды, от времени  $[Q - f(\tau) \text{ или } \alpha - f(\tau)]$ . По окончании опыта строится кривая  $[\alpha - f(\tau) \text{ или } Q - f(\tau)]$ . Значение количества электричества в кулонах получается непосредственным перемножением показаний  $\alpha$  интегратора на цену делений его шкалы. Время выхода на равновесие определяется отрезком  $\tau_3$ , отсекаемым касательной к кривой  $\alpha = f(\tau)$ .

Как указывалось ранее, в кулонометрическом датчике возникает остаточный (фоновый) ток, обусловленный остаточной проводимостью  $P_2O_5$ , который регистрируется интегратором. При построении зависимости  $Q = f(\tau)$  или  $\alpha = f(\tau)$  необходимо из общего количества электричества ( $\alpha_{\text{I дел}}$ ) вычесть значение, обусловленное фоновым током ( $\alpha_2 \text{ дел}$ ) за тот же промежуток времени.

Зависимости количества прошедшего через датчик электричества от времени опыта приведены на рис. 3, 4, 5, 6. Как видно из графиков, величина периода нестационарного состояния, называемого временем запаздывания, зависит от толщины и химического строения образца. Значения влажностных характеристик, определенные для эпоксидно-полиамидных композиций, приведены в таблице I, в ней же указаны толщины образцов исследованных материалов.

В качестве примера расчета влажностных характеристик используется ЭПК-2 (рис. 4). Толщина исследуемого образца составляет  $d = 1,12 \text{ см}$ , площадь образца  $S$ , находящаяся под воздействием водяных паров, равна  $20 \text{ см}^2$ , давление пара при 100% относительной влажности и температуре  $20^\circ\text{C}$  составляет  $p = 17,6 \text{ тор}$ . Из зависимости  $\alpha = f(\tau)$  находим время задержки

Т а б л и ц а I.

Т а б л и ц а I

Экспериментальные значения влажностных констант

Название компаунда	Толщина измеряемого образца d мм	Влажностные характеристики		
		$\frac{P}{\text{г/см} \cdot \text{тор. час}}$	$\frac{D}{\text{г/см}^2 / \text{час}}$	$\frac{h_3}{\text{г/см}^3 \cdot \text{тор}}$
ЭПК-1	1,32	$1,64 \cdot 10^{-9}$	$2,04 \cdot 10^{-5}$	$8,2 \cdot 10^{-5}$
ЭПК-2	1,12	$1,9 \cdot 10^{-9}$	$2,25 \cdot 10^{-5}$	$8,45 \cdot 10^{-5}$
ЭПК-3	1,18	$1,26 \cdot 10^{-9}$	$1,54 \cdot 10^{-5}$	$8,15 \cdot 10^{-5}$
ЭПК-4	0,95	$0,59 \cdot 10^{-9}$	$1,03 \cdot 10^{-5}$	$5,7 \cdot 10^{-5}$

$\tau_3 = 93$  часа и количество электричества, идущего на электролиз воды, проникшей через образец за 1 час. Поскольку за 1 час на интеграторе в установившемся режиме указатель проходит 48 делений, а цена одного деления  $1,33 \cdot 10^{-3}$  кулона, можно найти количество электричества, израсходованного на электролиз воды за 1 час при стационарном состоянии потока влаги

$$Q = 6,384 \cdot 10^{-2} \text{ кулона,}$$

По закону Фарадея это количество электричества разложит  $5,95 \cdot 10^{-6}$  грамма воды.

Отсюда:

коэффициент диффузии  $D = 2,25 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{час,}$

коэффициент влагопроницаемости

$$P = 1,9 \cdot 10^{-9} \text{ г/см тор час,}$$

и коэффициент растворимости

$$h = 8,45 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^3 \text{ тор.}$$

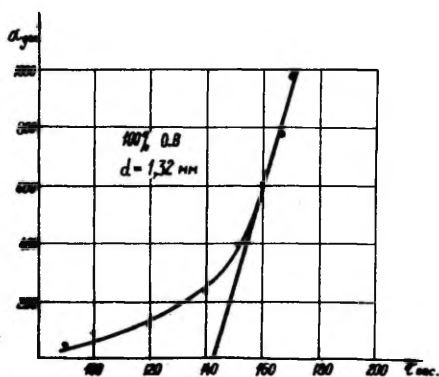


Рис. 3. Зависимость количества прошедшего через датчик электричества от времени для компаунда ЭПК-1.

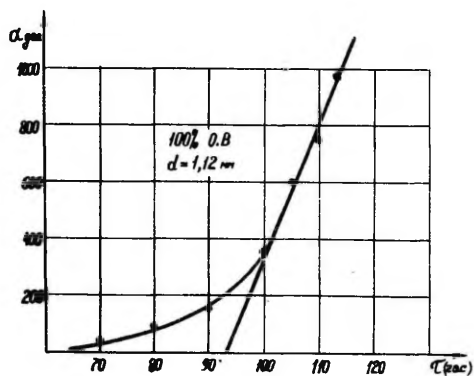


Рис. 4. Зависимость количества прошедшего через датчик электричества от времени для компаунда ЭПК-2.

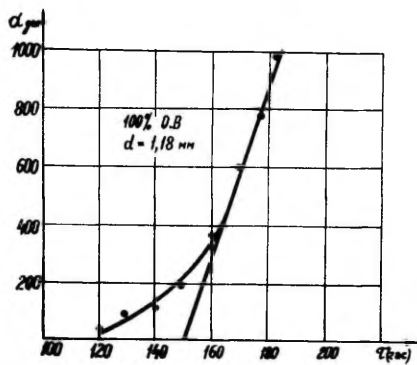


Рис. 5. Зависимость количества прошедшего через датчик электричества от времени для компаунда ЭПК-3.

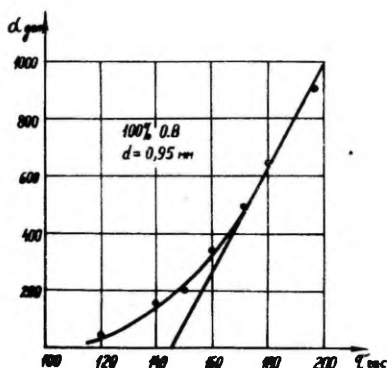


Рис. 6. Зависимость количества прошедшего через датчик электричества от времени для компаунда ЭПК-4.

Результаты измерения влажностных характеристик эпоксино-полиамидных компаундов (ЭПК) приведены в таблице I. Эти материалы различаются наличием пластификатора, наполнителя, и типом отвердителя.

Наилучшие характеристики имеет компаунд ЭПК-4 с наполнителем - № I (кристаллического типа).

В этом случае перенос влаги происходит по связующему веществу - компаунду ЭПК-2, имеющему коэффициент диффузии влаги  $2,25 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{час}$ . Кристаллическая фаза компаунда ЭПК-4 увеличивается за счет наполнителя, практически влагонепроницаемого. Он представляет барьер на пути паров воды, проникающих через связующее. Последние вынуждены огибать этот барьер, путь их в толще материала увеличивается, что приводит к уменьшению коэффициента диффу-

зии до  $1,03 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{час}$ . Уменьшение коэффициентов диффузии и проницаемости (от  $1,9 \cdot 10^{-9}$  до  $0,59 \cdot 10^{-9} \text{ г/см.тор.час}$ ), кроме того определяется взаимодействием полярных групп эпоксидной смолы с ионами наполнителя, приводящим к их связыванию.

Подобное явление наблюдалось Куминсом и Ротеманом [2] при введении порошка  $\text{TiO}_2$  в сополимер поливинилхлорида с поливинилацетатом. Уменьшение числа полярных групп, связанных с ситаллом, выражается и в уменьшении коэффициента растворимости влаги в компаунде (от  $8,45 \cdot 10^{-5}$  до  $5,7 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^3 \text{ тор}$ ).

Пластификаторы, вводимые в компаунд для уменьшения жесткости, увеличивают коэффициенты диффузии и проницаемости за счет уменьшения сил межмолекулярного взаимодействия. Так, для компаунда ЭПК-3 (без пластификатора)  $D = 1,54 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{час}$ ,  $P = 1,26 \cdot 10^{-9} \text{ г/см.тор.час}$ . Введение 20% пластификатора приводит к увеличению коэффициента диффузии до  $D = 2,25 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{час}$ , а коэффициента проницаемости до  $P = 1,9 \cdot 10^{-9} \text{ г/см.тор.час}$ . Интересно отметить, что замена аминного отвердителя полиамидным улучшает влажностные характеристики компаунда. Это происходит, видимо, за счет увеличения энергии когезионной связи между цепями молекул полимера. Так, для компаунда К-II5, отвержденного ПЭПА, коэффициент  $D = 3,8 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{час}$ . При замене полиэтиленполиамина полиамидным отвердителем № I коэффициент диффузии уменьшается до  $D = 2,04 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{час}$ . Эти данные хорошо согласуются с результатами, полученными методом математического планирования эксперимента [3].

Таким образом, проведенные исследования подтверждают тесную связь влажностных характеристик с химическим строением и структурой полимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В.А.Соболев, Диссертация, ЛПИ, Л., 1969.
2. S.A.Kumins, J.Roteman, J.Polymer Sci, Part C, N10, 103, 1965.

3. И.М.Дубовицкая, И.Г.Казарин, А.А.Таммик, Исследование влагозащиты порошковых ЭЛК методом планирования эксперимента, наст.сборник,стр.97.

## MEASUREMENT OF HUMIDITY CONSTANTS OF EPOXY-POLYAMIDE COMPOUNDS

I. Dubovitskaya, G. Merkusheva, A. Tammik

### S u m m a r y

The paper presents the results of measuring the humidity characteristics of some epoxy-polyamide compounds with a coulombmetrical device. The coulombmetrical transducer for the measurement of humidity and the technology of making it are described. According to the measuring data, the compound with a filler of a crystalline type has the best humidity constants. It is assumed that apart from the property of acting as a barrier to humidity, it interacts with the polar groups of epoxy resins by linking them together. Besides, the measuring results showed that the hardening of an epoxy by means of a polyamide resin improves humidity characteristics in comparison with hardeners of the amine type (polyethyleneamides).



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ

И.М. Дубовицкая, А.А.Таммик

В статье рассматриваются существующие методы исследования внутренних напряжений применительно к залитому термореактивными компаундами ЭЛК. Предлагается для исследования внутренних напряжений (в герметизированном ЭЛК) использовать метод фотоупругости.

В процессе заливки ЭЛК термореактивным компаундом происходит сложный процесс одновременного нарастания и релаксации напряжений внутри заливочной массы. Механические напряжения снижают прочность и долговечность герметизирующего слоя и могут привести к следующим крайне нежелательным последствиям:

- если величина внутренних нормальных напряжений превысит предел прочности покрытия на разрыв, оно растрескивается, что приводит к потере герметичности. Внутренние напряжения в покрытии могут вызвать его разрушение и в том случае, если их величина первоначально меньше предела прочности, так как механические свойства полимеров меняются во времени;
- если касательная составляющая напряжений превышает величину адгезионной прочности на сдвиг, то происходит отрыв покрытия от подложки;
- если предел прочности подложки меньше величины напряжений, создаваемых в ней защитным покрытием, то подложка разрушается. Можно отметить 2 причины возникновения внутренних напряжений в полимерах.

## I. Напряжения химической усадки

Эти напряжения возникают вследствие несвободного изменения межмолекулярных расстояний и ориентации молекул при отверждении (образования сшитых структур полимеров). В частности, на поверхности инородных включений (подложка) происходит замедление релаксационных процессов, что приводит к возникновению менее равновесных и, следовательно, более напряженных структур. Образовавшиеся таким образом напряжения являются напряжениями от "химической" усадки. Объясняется она возникновением химических связей и образованием цепных молекул, взаимное расположение которых отличается от расположения молекул мономера. Коэффициент усадки определяется как [1]:

$$K = \frac{V_u - V_n}{V_u}, \quad (1)$$

где  $V_u$  — объем исходного продукта,

$V_n$  — объем образовавшегося полимера.

В сопряженной системе подложка — полимер не может быть свободного изменения размеров из-за адгезии полимера к подложке. Наличие адгезии эквивалентно приложению к полимеру растягивающего усилия. Это приводит к возникновению нормальных и касательных напряжений, характеризующих объемно-напряженное состояние.

В начальный период полимеризации исходный продукт является вязкой жидкостью, модулем упругости которой можно пренебречь [2]. Усадочные деформации реализуются в виде вязкого течения ньютоновской жидкости, не вызывая остаточных напряжений:

$$\dot{\epsilon} = \eta_1 \frac{d\epsilon}{dt}. \quad (2)$$

После окончания процесса полимеризации образуется сшитая структура, характеризующаяся отсутствием вязкого течения (при нагрузках, не нарушающих целостность структуры полимера). Суммарная деформация выражается как:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \frac{\sigma}{E_1} + \frac{\sigma}{E_2} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right), \quad (3)$$

где  $E_1 = \frac{P}{\varepsilon_1}$  - условно-мгновенный модуль упругости,

$\varepsilon_1$  - деформация за время  $< 1$  сек ,

$P$  - нагрузка,

$$E_2 = \frac{P}{\varepsilon - \varepsilon_1} = \frac{P}{\varepsilon_2} - \text{модуль эластичности,}$$

$\varepsilon$  - максимальная деформация,

$\varepsilon_2$  - высокоэластическая деформация.

При достаточно длительном действии силы ( $t \gg \tau$ ) высокоэластическая деформация полностью развивается ( $\varepsilon_2 = \varepsilon_{2\infty}$ ) и высокоэластический модуль упругости достигает своего равновесного значения  $E_{\infty}$ :

$$E_{\infty} = \frac{P}{\varepsilon_{2\infty}}. \quad (4)$$

Величины  $E_1$ ,  $E_2$  и  $\tau$  в процессе отверждения полимера являются переменными, поэтому уравнение (3) дает лишь качественную картину процесса структурообразования и возникновения усадочных напряжений и деформаций. Приближенную количественную оценку усадочных напряжений можно получить, анализируя присущие полимерам усадку и модуль упругости в области высокоэластического состояния (при температуре отверждения). Согласно [3] модуль высокоэластичности имеет относительно низкие значения (от единиц до  $10^2$  кг/см<sup>2</sup>). Усадка поперечностянутых полимеров не превышает 10%. В пересчете к напряжениям это дает значения, гораздо ниже разрывной прочности полимера. Поэтому, при анализе причин растрескивания компаундов напряжениями от химической усадки можно пренебречь и основное внимание уделить анализу термических напряжений.

## II Термические напряжения

Они обусловлены различием коэффициентов линейного температурного расширения полимера и герметизированной детали. По теории упругости [4], любой объем однородного, термически изотопного вещества, имеющего температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) больше нуля, при охлаждении должен уменьшать свои геометрические размеры. При этом, если температура тела изменяется равномерно и нет сил (внешних и внутренних), препятствующих изменению размеров, то деформация тела будет происходить без возникновения напряжений. В сопряженной системе полимер - деталь температурные деформации происходят несвободно из-за разности ТКЛР. Это приводит к появлению термических напряжений при работе заливной конструкции в различных диапазонах температур. В связи с тем, что аналитический расчет внутренних напряжений сложен ввиду непостоянства физико-механических свойств полимеров, особое значение приобретают экспериментальные методы изучения внутренних напряжений. Известны следующие методы исследования внутренних напряжений:

### I. Консольный метод измерения внутренних напряжений

Согласно этому методу [5] величина внутренних напряжений оценивается степенью изгиба консольно закрепленной металлической пластины, покрытой с одной стороны исследуемым полимерным материалом. Величина отклонения свободного конца консоли измеряется микроскопом или другими методами. Оптический метод затрудняет измерения в диапазоне температур в связи с необходимостью термостатирования образцов. Кроме того, оптические методы являются менее производительными по сравнению с электрическими методами измерений.

## 2. Поляризационно-оптический метод определения внутренних напряжений

Для определения величины внутренних напряжений и закона их распределения в самих полимерах применяется поляризационно-оптический метод [6]. Сущность его заключается в том, что для измерения используется зависимость скорости света в веществе от его коэффициента преломления. Если упругие напряжения изменяют свойства материала, в частности, его коэффициент преломления, то скорость света в разных участках тела будет различной в зависимости от величины механического напряжения на данном участке. Условия прохождения луча плоско-поляризованного света через различные участки нагруженного тела будут разными. Это вызывает сдвиг фаз — так называемую разность ходов, которая проявляется в возникновении черных или разноцветных полос (изоклиных или изохроматических кривых — в зависимости от того, освещена модель монохроматическим или белым светом).

Имея интерференционную картину нагруженной детали (картину изоклин) и зная цену полосы, можно рассчитать напряжение в любой точке полимерной детали. Основное достоинство поляризационно-оптического метода заключается в том, что он дает возможность получить полное представление о напряженном состоянии полимерной отливки в любой ее точке. Этот метод применялся лишь для исследований в прозрачных материалах, приобретающих оптическую анизотропию под воздействием нагрузок, например: резольные фенол-формальдегидные смолы типа бакелита, эпоксидные смолы. Однако, применение голографии позволит использовать метод фотоупругости и для непрозрачных тел [7].

### 3. Измерения внутренних напряжений методом термометра

Согласно этому методу [8] в ходе эксперимента термометр рабочей частью погружается в литевную форму с исследуемым полимером. Рядом с термометром помещается горячий спай термопары. При отсутствии сил сжатия показания температур, полученные с помощью термометра и термопары, одинаковы. При отверждении и охлаждении полимера силы сжатия вызывают дополнительный подъем столбика ртути. Это превышение температуры над действительным значением пропорционально силе сжатия. Чувствительность метода такова, что давление в  $6,3 \text{ кг/см}^2$  вызывает повышение температуры на  $0,6^\circ\text{C}$ . Следует отметить, что при своей кажущейся простоте и эффективности, метод термометра имеет ряд существенных недостатков. Во-первых, этим способом определяются только давления в сопряженной системе полимер-стекло. О напряжениях, возникающих в сочетании полимера с деталями из других материалов и с другой толщиной стенки можно только делать предположения. Во-вторых, этим методом невозможно определить влияние адгезионных напряжений. В-третьих, затруднительно подобрать термометры достаточно высокой точности, способные выдержать перепад температур от  $+60$  до  $-60^\circ\text{C}$ . И, наконец, этот метод имеет сравнительно низкую точность. Ошибка в определении температуры на  $\pm 1^\circ\text{C}$  вызывает погрешность  $\pm 10 \text{ кг/см}^2$ .

### 4. Метод магнитоупругих датчиков

Этот метод [9] базируется на применении ферритовых датчиков давления (*microtransducer*) Образцы для испытаний отливаются из исследуемого полимера в виде цилиндров. В центре цилиндра помещается тороидальный датчик - ферритовый сердечник с двумя обмотками, включенными по трансформаторной схеме. Сердечник изготовлен из состава, обладающего высокими магнитоупругими характеристиками. При возникновении сжимающих сил, обусловленных внутренними напряжениями, изменяется

магнитная проницаемость магнитоупругого датчика и, следовательно, величина выходного напряжения при неизменном напряжении возбуждения. Перед заливкой ферритовый датчик тарируется по давлению в камере гидростатического сжатия. Как и методом термометра, методом магнитоупругих датчиков невозможно исследовать внутренние напряжения в сочетаниях полимеров с различными металлами и стеклом для определения влияния адгезионных свойств полимеров на величину внутренних напряжений. Трудности, связанные с получением специальных ферритовых сердечников, также препятствуют широкому внедрению этого метода. Достоинством метода магнитоупругих ферритовых датчиков является возможность непосредственного определения напряжений в полимере в широком интервале температур.

#### 5. Механические методы измерения внутренних напряжений

В машиностроении широкое применение нашли механические способы определения остаточных напряжений в деталях машин, блоках, отливках и т.д. [10]. Они основаны на измерениях деформаций исследуемых деталей при их разгрузке (высверливание отверстий, разрезов и обнажение поверхностей). При этом отсутствие напряжений на освобожденной поверхности можно рассматривать как приложение к поверхности среза напряжений обратного знака, равных по величине остаточным. Измеряя деформации на освобожденной поверхности, можно определить величины остаточных напряжений (предполагается, что механическая обработка не вносит дополнительных остаточных напряжений). Неудобство этих методов заключается в том, что по своей природе они являются разрушающими и, следовательно, их применение исключает возможность повторения измерений и исследования внутренних напряжений в процессе старения полимеров.

## 6. Метод проволоочной тензометрии

Согласно этому методу [II] внутренние напряжения определяются с помощью моделей, выполненных в виде тонкостенных металлических цилиндров, на внутренней поверхности которых наклеены тензометрические сопротивления для регистрации осевых и окружных деформаций цилиндров. Цилиндр помещается в разъемную литевную форму коаксиально ее стенкам. Затем производится заливка модели исследуемым полимером так, чтобы он образовал вокруг цилиндра равномерный слой заданной толщины, но не попал внутрь его. При полимеризации и охлаждении исследуемого полимера из-за "химической" усадки и разности КЛТР полимера и металлической трубки возникают силы, деформирующие трубку. По величине изменения сопротивления тензодатчиков определяют деформации трубки, а следовательно, и вызвавшие их напряжения. Перед проведением испытаний модели калибруются по давлению в камере гидростатического сжатия. В процессе испытаний определяется контактное давление полимера на металлическую трубку. Однако, этот метод не обладает достаточно высокой чувствительностью (необходимо применять усилители на выходе мостовой схемы) и не позволяет определить характер распределения внутренних напряжений в самом полимерном материале при удалении от поверхности раздела металлическая трубка - полимер.

## 7. Тензометрический метод с применением полупроводниковых тензодатчиков

В последние годы в нашей стране и за рубежом резко возрос интерес к полупроводниковым тензодатчикам. Причины этого кроются в том, что проволоочные тензодатчики требуют применения усилительной аппаратуры, а регистрация ими очень малых деформаций вообще невозможна из-за низкого отношения сигнала к шуму. Поэтому возникла острая необходимость в



разработке новых тензодатчиков с большой тензочувствительностью. Коэффициент тензочувствительности

$$K = \frac{\Delta R}{R} \cdot \frac{1}{\epsilon} = (1 + 2\nu) + m, \quad (5)$$

где  $\nu$  — коэффициент Пуассона,

$m$  — постоянная эластосопротивления.

Величина  $(1 + 2\nu)$  характеризует изменение сопротивления, связанное с изменением геометрии образца,  $m$  — с изменением удельного сопротивления. Так как коэффициент Пуассона  $\nu$  для различных материалов изменяется в пределах  $0,3 \div 0,6$ , то  $(1 + 2\nu) = 1,6 \div 2,2$ .

В металлах и сплавах коэффициент тензочувствительности определяется в основном изменением геометрии, т.к. экспериментальные значения его для однородных проволок, изготовленных из ряда металлов, лежат в пределах  $2 \div 4$  [12]. Принципиальное отличие в этом отношении имеют полупроводники. У них с деформацией в значительной мере меняется удельное сопротивление. В коэффициент тензочувствительности основной вклад вносит константа эластосопротивления  $m$ , поэтому коэффициент тензочувствительности у полупроводниковых тензодатчиков в  $50 \div 100$  раз больше, чем у металлов и сплавов, что позволяет отказаться от громоздкой и дорогостоящей усилительной аппаратуры. Таким образом, основными достоинствами полупроводниковых тензодатчиков, выгодно отличающих их от проволочных и фольговых, являются малые размеры, высокая тензочувствительность, способность изменять в широких пределах свои механические и электрические свойства, высокий уровень сигнала измерительных схем.

Оценивая возможные методы определения внутренних напряжений в полимерах, следует отдать предпочтение исследованию с помощью полупроводниковых тензодатчиков. Применение этого метода для оценки внутренних напряжений в защитных покрытиях описано в [13]. Авторы, используя в качестве элемента, чувствительного к механическим напряжениям, сам кристалл полупроводника, ориентированного в определенном кристаллографическом направлении, непосредствен-

но определяли напряженное состояние, возникающее в полупроводниковом приборе и защитном покрытии. Таким образом, датчик являлся идеальной моделью полупроводникового прибора. Ввиду их соизмеримости, проведенные измерения позволяли полностью оценить напряженное состояние прибора и покрытия.

## 8. Рентгеновский метод

Определение остаточных напряжений рентгеновским методом применяется в основном для металлов и основано на рассеянии монохроматических рентгеновских лучей кристаллической решеткой [14]. Определение расстояний между кристаллографическими плоскостями и является основной задачей рентгеновского метода. Если измерено расстояние между кристаллографическими плоскостями  $d$ , то зная величину этого расстояния при отсутствии напряжений ( $d_0$ ), можно вычислить деформацию кристаллической решетки:

$$\varepsilon = \frac{d - d_0}{d_0}. \quad (6)$$

С помощью рентгеновского метода напряжения определяются только в поверхностном слое детали глубиной  $5 \div 20$  микрон. Этот метод применим при исследовании материалов с упорядоченной кристаллической структурой.

## 9. Релаксационные методы

Эти методы основаны на определении внутренних напряжений в компаунде по известной величине остаточных деформаций. Разработана конструкция релаксметра [15], позволяющая отливать образец для измерений непосредственно в форму, являющуюся одновременно захватами для образца. Разница в температурных коэффициентах линейного расширения компаунда и металлических частей прибора позволяет осуществить нагружение образца при его охлаждении и достичь имитации нарастания и релаксации напряжений, возникающих в реальных изделиях. Однако, круг исследуемых материалов ограничен составны-

ми частями формы, что не позволяет определить напряжения, возникающие, например, в конструкции ситалл - полимер. Кроме того, метод позволяет определить лишь склонность полимеров к образованию внутренних напряжений, а не характер их распределения в самом полимерном материале при удалении от поверхности раздела металл - полимер.

### Заключение

Анализируя существующие способы измерения внутренних напряжений, можно отметить, что рентгеновский метод не может быть применен к эпоксидам компаундам, не имеющим упорядоченной кристаллической структуры. Методы релаксометра, проводочной тензометрии, магнитоупругих датчиков и ряд механических методов не позволяют определить характера распределения напряжений в самом полимере при удалении от поверхности раздела деталь - полимер. Наиболее полно исследовать залитую конструкцию можно с помощью поляризационно-оптического метода (с применением голографии) и полупроводниковых тензодатчиков при использовании схемы "трехточки" (розетка).

### ЛИТЕРАТУРА

1. В.С.Клименков, В.А.Каргин, А.Н.Китайгородский, ЖФХ, 27, вып.8, 1953.
2. С.А.Гликман, Введение в физическую химию высокополимеров, изд. Сарат. ун-та, Саратов, 1959.
3. А.А.Стрепихеев, В.А.Деревицкая, Г.Л.Слонимский, Основы химии высокополимерных соединений, изд. 2-ое, "Химия", М., 1966.
4. М.М.Филоненко-Бородич, Теория упругости, ОГИЗ, М-Л, 1947.
5. А.Т.Санжаровский, Диссертация, М., 1966.
6. М.Фрохт, Фотоупругость, т.1, М-Л, 1948.
7. Ю.И.Островский, Голография, "Наука", Л., 1970.

8. Р.Е.Ислемфсоон, Ф.Д.Свенссон, В сб.: "Свойства и методы измерения некоторых электроизоляционных материалов", СОВНИИЭМ, 1964.
9. E.F.Stucki. IEEE Transactions, PMF-I, N1, 1965.
10. И.А.Биргер, Остаточные напряжения, 1963.
11. A.I.Bush. Modern Plastics, February, 1958.
12. Л.С.Ильинская, А.Н.Подмарьков, Полупроводниковые тензодатчики, изд. "Энергия", 1966.
13. П.И.Швед, Б.С.Кудрявцев, И.Г.Хайлина, Электронная техника, сер. I4, вып. 4, I76, 1968.
14. В.А.Агеев, ЖТФ, 28, № II, 1958.
15. А.Ф.Николаевич, Диссертация, Л., 1969.

#### EXPERIMENTAL METHODS OF STUDYING INTERNAL STRESSES

I. Dubovitskaya, A. Tammik

#### S u m m a r y

The paper discusses the existing methods of studying internal stresses in conformity with an electroluminescent capacitor cast by means of thermoreactive compounds. It is pointed out that in a cast construction two types of stresses are possible - shrinking stress and thermal stress. The methods of studying the internal stresses under discussion are chiefly referred to thermal stresses. Advantages and disadvantages of such methods of study are evaluated.

The methods discussed embrace the following: the cantilever method, the polarization and optical method, the meth-

od of measuring with the help of a thermometer, the method of magnetoelastic transducers, mechanical methods, the method of a wire tensometer, the method of semiconductor tensometric transducers, the X-ray diffraction method, the method of relaxation. It is noted that the polarization-optical method (with application of holography) and the semiconductor tensometric transducers make it possible to study the construction under discussion most thoroughly.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ В ЗАЛИТОМ ЭЛК МЕТОДОМ ФОТОУПРУГОСТИ

И.М.Дубовицкая, А.А.Таммик

Экспериментально определена величина внутренних напряжений в герметизированном ЭЛК. Дается сравнительная оценка различных заливочных составов по картине полос. Предлагается использовать для заливки компаунд ЭЛК-2, существенно снижающий напряжения в конструкции.

Для исследования температурных напряжений в залитом электролюминесцентном конденсаторе использовался метод фотоупругости. Оптический метод исследования напряжений (метод фотоупругости) основан на способности некоторых аморфных прозрачных материалов (эпоксидные смолы, стекла и др.), оптически изотропных в ненапряженном состоянии, становиться под нагрузкой оптически анизотропными, подобно кристаллам. При снятии нагрузки оптическая изотропность этих материалов восстанавливается. Наблюдаемая в нагруженных моделях из таких материалов искусственная оптическая анизотропия является упругой. Многочисленные исследования показали, что характер оптической анизотропии этих материалов связан с напряжениями не только качественно, но и количественно [1].

Исследование оптической анизотропии нагруженных моделей производится в поляризованном пучке света на специальных поляризационных установках. Поляризационная установка обычно состоит из осветителя, поляризатора и анализатора. В рабочем состоянии плоскости анализатора и поляризатора взаимно-перпендикулярны (поляризатор и анализатор установлены на "темноту"). Нагруженную модель помещают между поляризатором и анализатором перпендикулярно оси светового

потока. При этом в модели видны цветные полосы - изохромы. Линии одинакового цвета проходят через точки модели с равными величинами максимальных касательных напряжений. В модели обычно бывает несколько изохром одного цвета, но различных порядков. Каждому цвету данного порядка изохром соответствует определенная величина  $\tau_{\max}$ . Численное значение  $\tau_{\max}$  в исследуемых точках модели определяется измерением оптической разности хода  $\delta$  в этих точках при помощи компенсатора или по цветной картине. Зависимость между  $\delta$  и  $\tau_{\max}$  имеет вид:

$$\delta = kt(\sigma_1 - \sigma_2) = 2kt\tau_{\max}, \quad (1)$$

откуда

$$\tau_{\max} = \frac{1}{2kt} \delta = \frac{c}{t} \delta, \quad (2)$$

где  $t$  - толщина модели,

$c$  - коэффициент пропорциональности (кг/см<sup>2</sup> мкм).

Величина  $c$  зависит от свойств оптического материала и определяется по тарировочному образцу из того же материала, что и модель и подвергнутого осевому растяжению или чистому изгибу.

Кроме цветных полос в поле моделей наблюдаются темные линии. При одновременном повороте поляризатора и анализатора относительно неподвижной модели эти линии, называемые изоклинами, меняют свое положение в поле модели. Изоклины проходят через те точки модели, в которых углы наклона  $\varphi$  главных напряжений  $\sigma_I$  к горизонтальной оси  $x$  имеют одинаковую величину ( $\varphi = \text{const}$ ). Постепенно поворачивая взаимно скрещенные поляризатор и анализатор вокруг оси светового потока и фиксируя положение соответствующих темных линий, можно построить семейство изоклин для всего поля модели, а по ним и траектории главных нормальных напряжений - изостаты. Если просвечивать модель монохроматическим светом, то вместо цветных линий через анализатор будут видны чередующиеся темные и светлые полосы, соответствующие линиям  $\tau_{\max} = \text{const}$ . Для определения величины на-

пряжений  $\sigma_{max}$  в моделях кроме измерения компенсатором оптической разности хода  $\delta$  производится фиксирование цветной картины изохром, путем фотографирования или зарисовки. На некоторых оптически активных материалах (эпоксидная смола, МИХМ – ИМАШ и др.) можно закрепить упругие деформации и соответствующий им оптический эффект путем "замораживания". Это явление обусловлено тем, что при нагревании эпоксидных смол до температур, превышающих температуру стеклования  $T_g$ , модуль нормальной упругости их уменьшается в 600 – 1000 раз. Так как при комнатной температуре он значительно выше, медленное охлаждение модели практически не вызывает изменения наблюдаемой в ней статической картины.

Сложный характер температурно-временной зависимости физико-механических характеристик эпоксидных смол создает значительные трудности при оценке величины термических напряжений. Однако, введя ряд упрощений и используя залитый ЭЛК в натуральном виде; можно получить приближенную картину распределения температурных напряжений в заливочном слое. Для этого принимаем следующие допущения:

- поведение полимеров при температурах, ниже температуры стеклования, подчиняется закону Гука;
- в целях упрощения расчета считаем, что модель находится в плоско-напряженном состоянии;
- температурные напряжения симметричны в области положительных и отрицательных температур рабочего диапазона ( $-50^{\circ} + 60^{\circ}\text{C}$ ).

Первое допущение основано на том, что в области стеклообразного состояния скорость перегруппировки молекул и других элементов структуры невелика. Деформации являются результатом только изменения расстояния между атомами под действием механических напряжений, перемещение же цепных макромолекул в направлении сил не может произойти за время опыта.

Второе допущение определяется выбором модели для измерений (рис. I). При "замораживании" используется реальная конструкция, которая затем механически обрабаты-



ется. Исследуется поясok на стеклянной подложке, размеры которого позволяют пренебречь объемной составляющей и упростить расчет. Последнее допущение основано на том, что температурные напряжения определяются лишь разностью температурных коэффициентов линейного расширения материалов, разностью температур и модулями упругости.

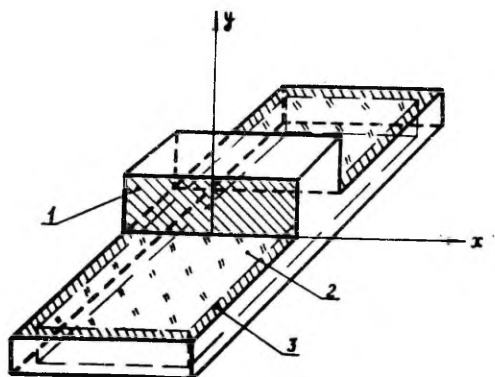


Рис. I. Модель для измерения температурных напряжений в залитом ЭЛК. 1-композит; 2-стекло; 3-композит.

Как указывалось выше, эксперимент позволяет получить в каждой точке модели две величины: максимальные касательные напряжения  $\tau_{\max} = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2}$  и величину угла  $\varphi$ , образуемого нормальными напряжениями  $\sigma_I$ , в этой точке с положительными направлениями оси  $x$ .

Как известно из теории упругости, плоско-напряженное состояние точки характеризуется тремя компонентами тензора напряжений, отнесенными к прямоугольной системе координат:  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  и  $\sigma_{xy}$ . Положительным значениям нормальных напряжений отвечают растягивающие напряжения, отрицательным — сжимающие. Знак  $\sigma_{xy}$  определяется, как принято в теории упругости,

с учетом направления координатных осей (рис.2).

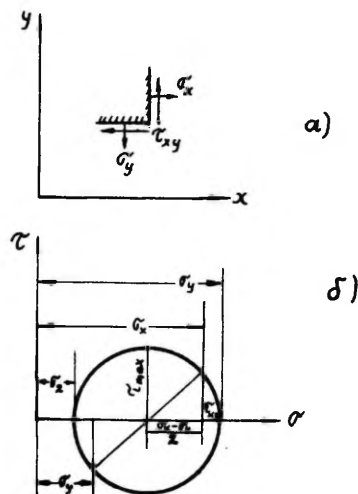


Рис. 2. Компоненты тензора напряжений. а-нормальные и касательные составляющие напряжений; б-определение величин главных напряжений с помощью круга Мора.

Из круговой диаграммы напряжений (рис.2 б) имеем:

$$\tau_{xy} = \tau_{\max} \cdot \sin^2 \varphi \quad (3)$$

$$\sigma_x - \sigma_y = 2\tau_{\max} \cdot \cos 2\varphi \quad (4)$$

Нормальные напряжения определяются интегрированием дифференциальных уравнений равновесия:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma_x}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} &= 0 \\ \frac{\partial \sigma_y}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} &= 0 \end{aligned} \quad (5)$$

Интегрируя эти уравнения, получим:

$$\sigma_x = - \int \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} dx + \sigma_x^0 = \sum \frac{\Delta \tau_{xy}}{\Delta y} \Delta x + \sigma_x^0 \quad (6)$$

$$\sigma_y = - \int \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} dy + \sigma_y^0 = - \sum \frac{\Delta \tau_{xy}}{\Delta x} \Delta y + \sigma_y^0 \quad (7)$$

Постоянные  $\sigma_x^0$  и  $\sigma_y^0$  равны граничным значениям напряжений  $\sigma_x$  и  $\sigma_y$  в начальной точке сечения, по которому производится интегрирование. Суммирование удобно начинать с контура модели, где начальное напряжение может быть выражено через интенсивность внешней нагрузки или равняться нулю. Так, например, на свободном от внешней нагрузки вертикальном контуре  $\sigma_x^0 = 0$ , на свободном горизонтальном -  $\sigma_y^0 = 0$ . Значения главных нормальных напряжений  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  могут быть найдены по формуле:

$$\sigma_{1,2} = \frac{\sigma_x + \sigma_y}{2} \pm \tau_{\max} \quad (8)$$

По расчетным значениям нормальных и касательных напряжений построена эпюра для наиболее напряженной конструкции (рис.3).

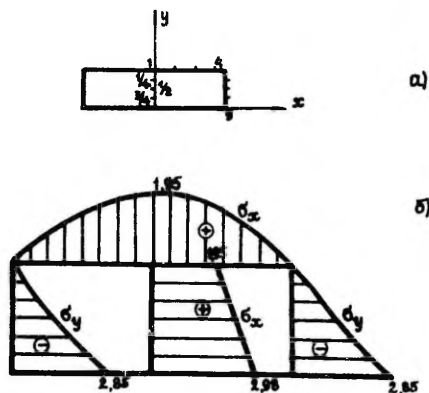


Рис. 3. Эпюра распределения напряжений в заливочном слое /компаунд К-II5/.

Измерения проводились по картине цветных полос на компенсаторе КСП-7. Сфотографирована цветная картина напряжений для различных заливочных материалов. По фотографиям (рис.4,5,6,7) видно, что максимальные напряжения дает компаунд К-II5 с отвердителем ПЭПА. Кроме того, использовались черно-белые

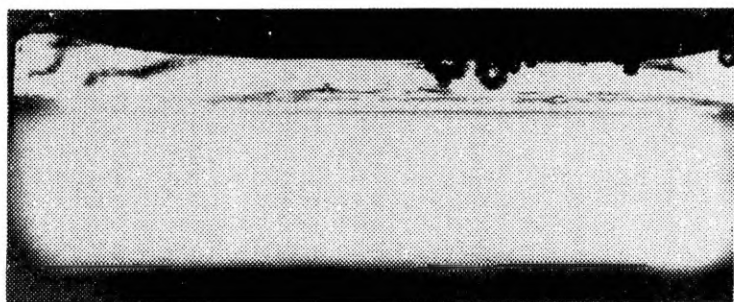


Рис. 4. Распределение температурных напряжений в заливочном слое /ЭД-5+ДБФ+ПЭПА/.

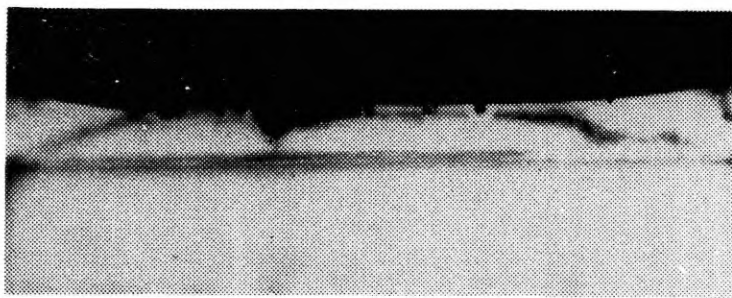


Рис. 5. Распределение температурных напряжений в заливочном слое /компаунд ЭПК-3/.

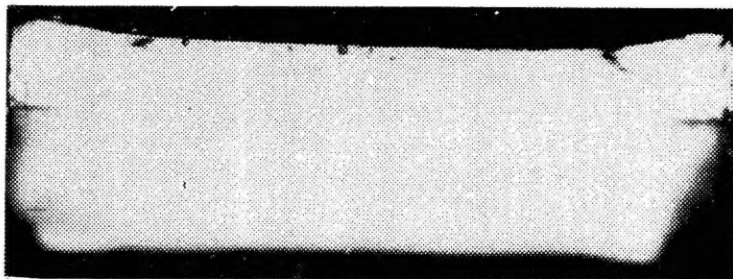


Рис. 6. Распределение температурных напряжений в заливочном слое /компаунд ЭПК-1/.

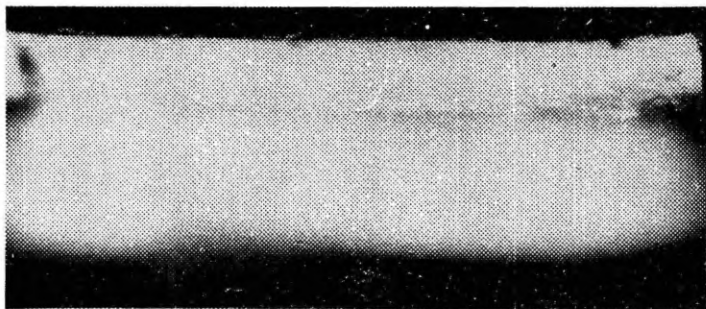


Рис. 7. Распределение температурных напряжений в заливочном слое /компаунд ЭПК-2/.

фотографии в монохроматическом свете (рис.8,9,10,11). Компаунд ЭПК-2 дает равномерную серую картину, что указывает на отсутствие напряжений (рис.7,11). Следует отметить, что

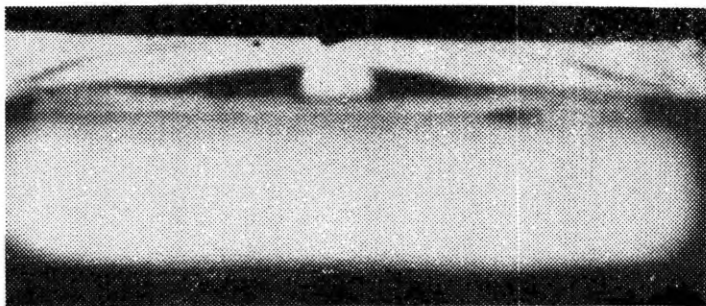


Рис. 8. Распределение температурных напряжений в заливочном слое /компаунд К-115/.

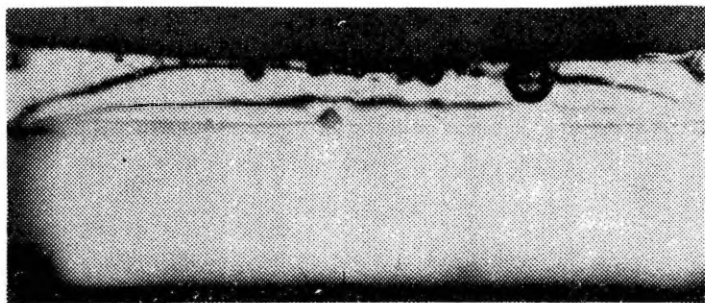


Рис. 9. Распределение температурных напряжений в заливочном слое /компаунд ЭПК-3/.

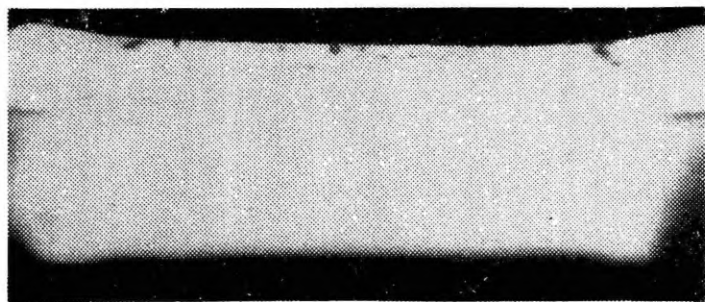


Рис. 10. Распределение температурных напряжений в заливочном слое /компаунд ЭПК-1/.

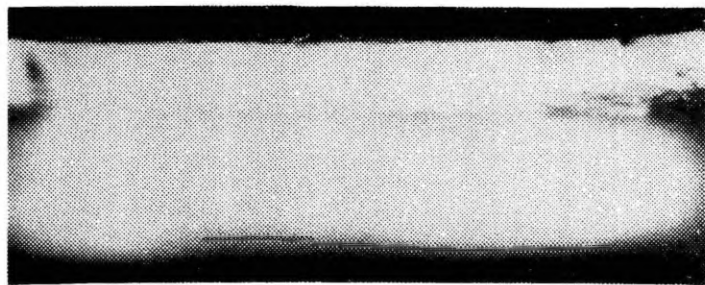


Рис. 11. Распределение температурных напряжений в заливочном слое /компаунд ЭПК-2/.

все материалы при комнатной температуре не обнаруживают никаких напряжений и при фотографировании дают равномерную серую картину (рис. 12). Это подтверждает температурный характер напряжений, возникающих в заливной конструкции.

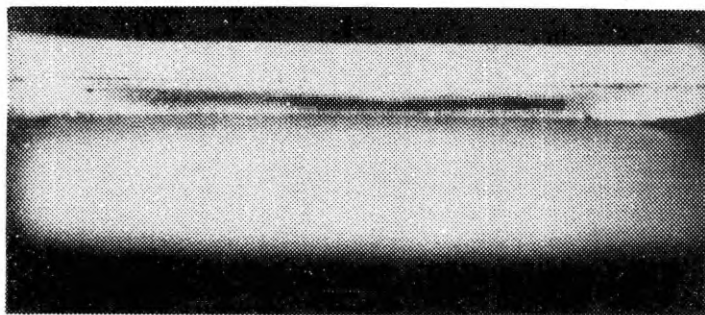


Рис. 12. Распределение температурных напряжений в заливочном слое для "незамороженной" конструкции /компаунд К-II5/.

Количественная оценка для наихудшего варианта (рис.3) дает значение максимальных касательных напряжений порядка  $2 \text{ кг/см}^2$ , что значительно (приблизительно в 100 раз) меньше адгезионной прочности компаунда на сдвиг. Это позволяет сделать вывод о том, что отрыва покрытия от подложки в рабочем диапазоне температур не происходит. Максимальные нормальные напряжения имеют величину порядка  $3 \text{ кг/см}^2$  (рис.3), что в 200 раз меньше предела прочности компаунда на разрыв. Но механические свойства полимеров меняются во времени. В работе [2] произведена оценка температурно-временной зависимости прочности жестких пластмасс с учетом формулы Журкова [3]. Для компаунда ЭЗК-10 б<sub>р</sub> при температуре  $70^\circ\text{C}$  составляет  $468 \text{ кг/см}^2$ . Таким образом, и в этом случае мы имеем более чем стократный запас прочности.

### Выводы

I. Экспериментально доказано, что во всем рабочем

диапазоне температур не происходит нарушения рабочих характеристик ЭЛК за счет внутренних напряжений.

Количественная оценка температурных напряжений в заливной конструкции позволяет пренебречь неактивированной сорбцией влаги.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М.Фрохт, Фотоупругость, т. I, М-Л, 1948.
2. К.И.Шанников, К.Н.Кан, А.Ф.Николаевич, В.Ф.Терентьев, Заводская лаборатория, № 12, стр. 1489, 1969.
3. С.И.Журков, Изв. АН СССР, серия "Неорганические материалы", 3, № 10, стр. 1767, 1965.

#### INVESTIGATION OF INTERNAL STRESSES IN A CAST ELECTROLUMINESCENT CAPACITOR BY THE METHOD OF PHOTOELASTICITY

I. Dubovitskaya, A. Tammik

#### S u m m a r y

An attempt was made in the investigation to measure experimentally the values of thermal stresses arising in a cast electroluminescent capacitor by the method of photoelasticity. To establish the values of stresses  $T_{\max}$ ,  $T_x$  and  $T_y$  in the models, photography of the coloured isochromatic picture was performed in addition to the measurement of the optical difference of the course on the compensator KSP-7. Apart from that, the black-and-white isochromatic picture was fixed in monochromatic light. A diagram of the distribution of stresses was drawn up for a construction of maximum stress. It has



been shown that stresses  $T$  and  $T_1$  arising in the polymer are considerably smaller than the value of the adhesive shearing strength and the value of breaking strength of a compound. It is concluded that the performance characteristics of the electroluminescent capacitor (filled with the proposed epoxy-polyamide compound which creates a minimum stress in the construction) are maintained over the whole range of temperature (from  $-50^\circ$  to  $+60^\circ$  C).

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛАГОЗАЩИТЫ ПОРОШКОВЫХ ЭЛК МЕТОДОМ ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

И.М.Дубовицкая, И.Г.Казарин, А.А.Таммик

В работе предлагается производить выбор заливочного материала для порошковых электролюминесцентных конденсаторов с помощью метода математического планирования эксперимента. Приводятся результаты опытов и их обработки методом случайного баланса.

Как известно, влага оказывает очень большое влияние на старение электролюминесценции [1]. Для обеспечения надежной работы электролюминесцентных конденсаторов в течение длительного времени, их необходимо тщательно герметизировать. Одним из способов влагозащиты является заливка смолами, привлекающая простой технологией и невысокой стоимостью.

Чтобы найти состав заливочного компаунда, обеспечивающего надежную влагозащиту электролюминесцентных порошковых конденсаторов, нами был спланирован и проведен активный эксперимент [2.] Применение активного эксперимента позволяет при небольшом числе опытов оценить степень влияния возмущающих факторов на выходной параметр. Возмущающие факторы вводятся экспериментатором по определенному плану, который выбирается в зависимости от априорных сведений о характере процесса, числа переменных (возмущающих) факторов и прочих [3].

Было решено оценить влияние на влагозащитные свойства заливочного компаунда на основе эпоксидных смол, различных пластификаторов, разбавителей и отвердителей.

Учитывая различную активность пластификаторов, целесообразно рассматривать их отдельно как самостоятельные переменные. Таким образом, мы имеем три переменных фактора: активный пластификатор (или разбавитель), пассивный пластификатор и тип отвердителя (обозначение соответственно  $x_1$ ,  $x_2$  и

$x_2$ ). Желая оценить при трех переменных не только основные эффекты ( $x_1$ ,  $x_2$  и  $x_3$ ), но и парные их взаимодействия ( $x_1x_2$ ,  $x_2x_3$  и  $x_1x_3$ ), необходимо использовать полный факторный эксперимент (ПФЭ) типа  $2^3$ . Число необходимых при этом опытов равно 8. В качестве выходного параметра регистрировалось изменение яркости при работе конденсаторов в обычных условиях. Для повышения точности оценок линейных факторов и их взаимодействий, каждая точка плана повторялась от трех до пяти раз и значение выходного параметра усреднялось. По результатам этих повторных опытов был сделан вывод о хорошей воспроизводимости эксперимента. План проведения полного факторного эксперимента можно представить в виде таблицы I, где знак "+" означает, что фактор находится на верхнем уровне, а знак "-" - на нижнем. Для двух вариантов опытов были установлены следующие уровни:

$x_1^+$  - активный пластификатор,  $x_1^+$  - активный разбавитель,  
 $x_1^-$  - без него,  $x_1^-$  - без него.  
 $x_2^+$  - полиамидный отвердитель II,  $x_2^+$  - полиамидный отвердитель I,  
 $x_2^-$  - аминный отвердитель II,  $x_2^-$  - аминный отвердитель I,  
 $x_3^+$  - пассивный пластификатор,  $x_3^-$  - пассивный пластификатор,  
 $x_3^-$  - без него,  $x_3^-$  - без него.

Т а б л и ц а I

№ опыта	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$y_I$	$y_{II}$
1	+	+	+	5,48	4,49
2	+	+	-	5,24	4,46
3	+	-	+	6,41	4,84
4	+	-	-	5,80	5,30
5	-	+	+	4,45	4,08
6	-	+	-	4,00	4,66
7	-	-	+	6,69	5,18
8	-	-	-	5,52	5,03

В таблице I  $Y_I$  означает изменение яркости (в нитах за 1000 часов испытания) для компаундов с полиамидным отвердителем I, а  $Y_{II}$  для компаундов с полиамидным отвердителем II.

Далее, методом случайного баланса [2 - 4] были выделены и оценены основные эффекты и парные взаимодействия. На рис. 1 приведена исходная диаграмма рассеяния для основных эффектов и парных взаимодействий. Значимые факторы выделяются визуально сравнением медиан на "+" и "-" для каждого фактора.

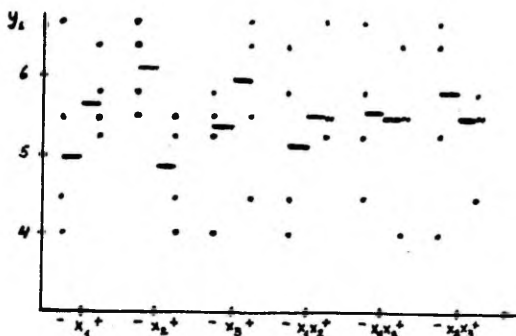


Рис. 1. Исходная диаграмма рассеяния для основных эффектов и парных взаимодействий.

Из приведенной диаграммы видно, что наибольшее влияние на выходной параметр оказывает  $x_2$ , затем  $x_1$  и  $x_3$ . Количественная оценка выделенных факторов производится помощью таблиц с несколькими входными. При использовании таблицы с тремя входами (табл.2), найдено, что переход переменных с нижнего на верхний уровень вызывает следующие изменения в выходной величине:

$$\Delta y/x_1 = 0,57; \Delta y/x_2 = -1,31 \text{ и } \Delta y/x_3 = 0,61$$

Т а б л и ц а 2

$x_2^+$		$x_2^-$	
$x_3^+$	$x_3^-$	$x_3^+$	$x_3^-$
$x_1^+ y_1 = 5,48$	$y_2 = 5,24$	$y_3 = 6,41$	$y_4 = 5,8$
$x_1^- y_5 = 4,45$	$y_6 = 4,00$	$y_7 = 6,69$	$y_8 = 5,52$
$\Delta y/x_1 = \sqrt{x_1^+} / \sqrt{x_1^-} = \frac{y_1 + y_2 + y_3 + y_4 - y_5 - y_6 - y_7 - y_8}{2} = 0,57$			
$\Delta y/x_2 = \sqrt{x_2^+} / \sqrt{x_2^-} = \frac{y_1 + y_2 + y_5 + y_6 - y_3 - y_4 - y_7 - y_8}{2} = -1,31$			
$\Delta y/x_3 = \sqrt{x_3^+} / \sqrt{x_3^-} = \frac{y_1 + y_5 + y_3 + y_7 - y_2 - y_6 - y_4 - y_8}{2} = 0,61.$			

Теперь можно освободиться от действия факторов  $x_1, x_2$  и  $x_3$  на выходной параметр. Для этого во всех опытах, где  $x_1, x_2$  и  $x_3$  находятся на верхнем уровне, нужно из выходной величины  $y$  вычесть соответствующие эффекты  $y/x_i$ . После вычислений получим табл. 3:

Т а б л и ц а 3

№ опыта	I	2	3	4	5	6	7	8	
y <sub>I</sub>	Ik	5,6	6,0	5,2	5,2	5,2	5,3	6,1	5,5

По данным табл. 3 снова строим диаграмму рассеяния рис. 2 и выделяем следующие эффекты:  $x_1 x_3$  и  $x_2 x_3$ . Затем по таблице с двумя входами находим эффекты от этих факторов (табл. 1) и компенсируем их действие, вычитая из выходного параметра (табл. 4):

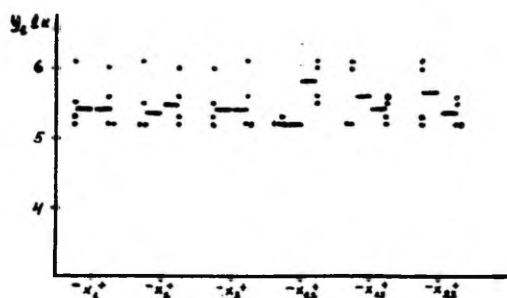


Рис. 2. Диаграмма рассеяния после первой корректировки.

Т а б л и ц а 4

	$x_1 x_3^+$	$x_1 x_3^-$
+	5,6	5,2
$x_2 x_3$	5,5	5,2
	$\bar{y}_1 = 5,55$	$\bar{y}_2 = 5,2$
-	5,2	6,0
$x_2 x_3$	5,3	6,1
	$\bar{y}_3 = 5,25$	$\bar{y}_4 = 6,05$

$$\Delta y / x_1 x_3 / = \sqrt{x_1 x_3^+} / + \sqrt{x_1 x_3^-} / = \frac{\bar{y}_1 + \bar{y}_3 - \bar{y}_2 - \bar{y}_4}{2} = - 0,2$$

$$\Delta y / x_2 x_3 = \sqrt{x_2 x_3^+} - \sqrt{x_2 x_3^-} = \frac{\bar{y}_1 + \bar{y}_2 - \bar{y}_3 - \bar{y}_4}{2} = -0,3$$

Т а б л и ц а 5

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8
$y_1$ 2к	6,1	6,0	5,4	5,5	5,5	5,5	6,1	6,0

Диаграмма рассеяния по данным табл. 5 показана на рис.3:

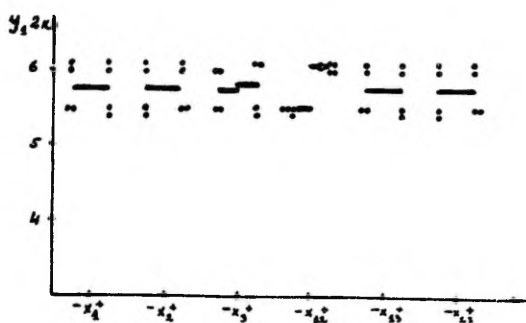


Рис. 3. Диаграмма рассеяния после второй корректировки.

Здесь значимым оказалось лишь первое взаимодействие  $x_1 x_2$ . Оценка его по таблице с двумя входами (табл. 6) дала величину  $\Delta y / x_1 x_2 = 0,5$ .

Т а б л и ц а 6

	$x_1 x_2^+$	$x_1 x_2^-$
$x_3^+$	6,1 6,1	5,4 5,5
	$\bar{y}_1 = 6,1$	$\bar{y}_3 = 5,45$
$x_3^-$	6,0 6,0	5,5 5,5
	$\bar{y}_2 = 6,0$	$\bar{y}_4 = 5,5$
$\Delta y_{/x_1 x_2} = \sqrt{\bar{x}_1 \bar{x}_2^+} / \sqrt{\bar{x}_1 \bar{x}_2^-} = \frac{\bar{y}_1 + \bar{y}_2 - \bar{y}_3 - \bar{y}_4}{2} = 0,5$		

Вводя поправку для выходного параметра на величину  $\Delta y_{/x_1 x_2}$ , получим табл. 7 и диаграмму рассеяния рис. 4.

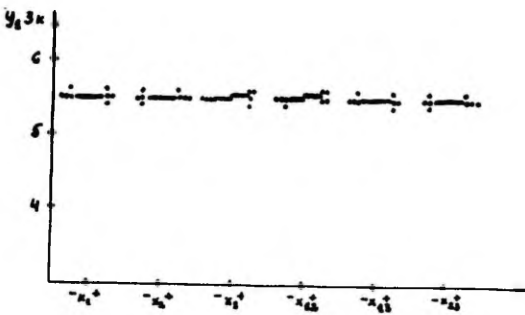


Рис. 4. Диаграмма рассеяния после третьей корректировки.



Т а б л и ц а 7

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8
$y_I$ 3к	5,6	5,5	5,4	5,5	5,5	5,5	5,6	5,5

Из последней диаграммы рассеяния можно сделать вывод о том, что все факторы, воздействующие на выходной параметр, выделены и оценены правильно. На рис. 5 показано исходное распределение (0) точек выходного параметра и распределение их после корректировок (1к, 2к, 3к). Заметное уменьшение вариации точек после третьей корректировки также подтверждает, что выделены все основные факторы и осталось случайное рассеяние точек, сравнимое с точностью опыта.

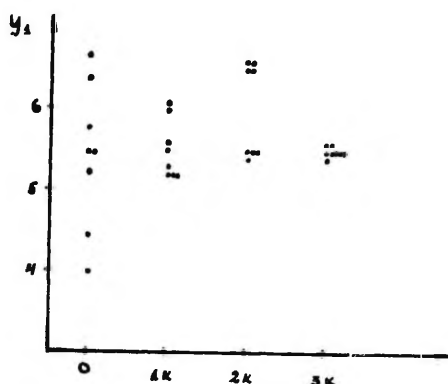


Рис. 5. Влияние корректировок на исходное распределение выходного параметра.

Полученные результаты можно было бы представить в виде уравнения регрессии, но для факторов, не изменяющихся непрерывно (а только качественно), такое уравнение не имеет смысла. В то же время, для качественной оценки оно довольно

наглядно и позволяет выявить лучший состав компаунда. Подставляя в уравнение регрессии вместо  $x$  те факторы, которые ими обозначены, получим:

$$Y_I = \bar{Y}_I - 0,65x_2 + 0,3x_I + 0,3x_3 + 0,25x_Ix_2 + 0,15x_2x_3 + 0,1x_Ix_3 \quad (1)$$

Последние три члена уравнения можно отбросить, так как они соизмеримы с ошибкой воспроизводимости опыта. Из приведенного уравнения (I) видно, что для получения минимальных значений  $Y_I$  необходимо  $x_I$  и  $x_2$  поддерживать на нижнем уровне, а  $x_3$  — на верхнем. Таким образом, лучший, с точки зрения влагозащиты состав содержит две компоненты: эпоксидная смола и полиамидный отвердитель I. Расчетное значение  $Y_I$ , исходя из уравнения (I) для данного состава равно 3,9, что хорошо согласуется с экспериментом.

Аналогичным образом записывается уравнение регрессии для  $Y_{II}$ :

$$Y_{II} = \bar{Y}_{II} - 0,33x_2 - 0,1x_3 + 0,1x_Ix_2 + 0,01x_I \quad (2)$$

В этом уравнении также отброшены последние три члена из-за своей малости. Минимальное значение  $Y_{II}$  получается в случае использования эпоксидной смолы и полиамидного отвердителя II.

Чтобы предсказать время полуспада яркости электролюминесценции, для всех восьми заливочных составов были приняты следующие два предположения: наклон кривых считается установившимся и сохраняется до пересечения с ординатой, равной I; образцы не выходят из строя (за счет нарушения контактов или других причин) до пересечения с ординатой, равной I.

Первое из этих предположений основано на том, что за последние 500 часов испытаний наклон кривых не изменился. Второе предположение также основано на экспериментальных данных: за 1000 часов испытаний большинство элементов остались работоспособными.

Для линейной части кривых рис. 6 можно записать уравнения типа  $y = ax + b_0$ , где  $b_0$  определяется по графику как пе-

ресе́чение линейной части с осью ординат, "а" - как тангенс угла наклона линейной части, Из этого уравнения необходимо найти  $x_1$ , при котором  $y = \frac{B}{B_0} - 1 = 1$ , т.е. время полуспада яркости электролюминесценций.

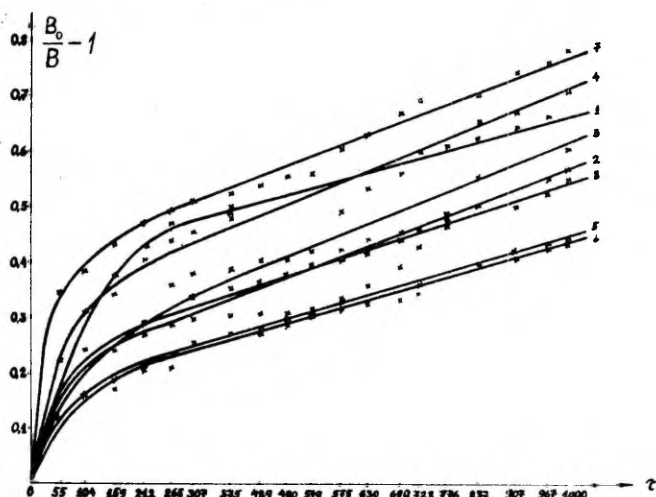


Рис. 6. Кривые старения герметизированных ЭЛК.

Значения  $x$ ,  $a$ , и  $b_0$ , замеренные графически, сведены в табл. 8:

Т а б л и ц а 8

№ точек	1	2	3	4	5	6	7	8
$b$	79	38	44	66	33	33	78	46
$a$	0,265	0,384	0,385	0,41	0,394	0,267	0,38	0,31
$x_{\text{час}}$	2280	2110	2025	1630	2120	3125	1605	2485

Поскольку испытаниям подвергались образцы, полученные в результате проведения полного факторного эксперимента (ПФЭ) типа  $2^3$ , можно выявить факторы, влияющие на длительность работы залитых электролюминесцентных конденсаторов.

Для этого составляем исходную табл.9 (план полного факторного эксперимента), в которой выходным параметром являются округленные значения  $x/\text{час}/$  из табл. 8.

Т а б л и ц а 9

№ опыта	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$T/\text{тыс.час}/$
1	+	+	+	2,3
2	+	+	-	2,1
3	+	-	+	2,0
4	+	-	-	1,6
5	-	+	+	2,1
6	-	+	-	3,1
7	-	-	+	1,6
8	-	-	-	2,5

Здесь  $x_1^+$  - активный разбавитель I,  
 $x_1^-$  - без него,  
 $x_2^+$  - полиамидный отвердитель I,  
 $x_2^-$  - аминный отвердитель I,  
 $x_3^+$  - пассивный пластификатор I,  
 $x_3^-$  - без него.

По данным этой таблицы можно найти основные эффекты либо методом случайного баланса [3,4], либо по формуле [2.4] из [2]

$$b_i = \frac{\sum_{k=1}^N x_{ik} y_k}{N}, \quad i = 0, 1, \dots, k.$$

( 3 )

Подставляя данные из табл. 9 в формулу (3), получаем:

$$\begin{aligned}
 b_0 &= 2,16; & b_{I2} &= -0,04; \\
 b_I &= -0,16; & b_{I3} &= 0,31; \\
 b_2 &= 0,24; & b_{23} &= -0,04. \\
 b_3 &= -0,16;
 \end{aligned}$$

Среди этих коэффициентов два ( $b_{I2}$  и  $b_{23}$ ) совершенно явно не значимы, а два других ( $b_I$  и  $b_3$ ) сравнимы с ошибкой воспроизводимости, поэтому результирующее уравнение для времени влагозащиты равно:

$$T_{\text{тис.час}} = 2,16 + 0,24x_2 + 0,31x_Ix_3. \quad (4)$$

При прогнозировании длительности работы герметизированных различными составами порошковых электролюминесцентных конденсаторов, как уже указывалось, было принято 2 условия: наклон экспериментальных кривых считался установившимся через 500 часов работы; не учитывался выход из строя конденсаторов за счет обрыва выводов.

При выборе герметизирующего материала необходимо учитывать обрыв выводов, который может служить оценкой жесткости заливочного компаунда. Исходя из полученных в процессе эксперимента данных по влагозащитным свойствам исследуемых материалов, количества годных конденсаторов за 1000 часов испытаний, а также определив прогнозируемое время работы залитых электролюминесцентных конденсаторов, можно составить табл.10 для полного факторного эксперимента типа  $2^3$ .

В этой таблице  $Y_I$  - изменение яркости в процессе испытаний,  $Y_2$  - процент годных образцов за 1000 часов испытаний,  $Y_3$  - прогнозируемое время выхода из строя по яркости. По степени важности этим показателям приписаны веса:

$$Y_I - 4; \quad Y_2 - 2; \quad Y_3 - 1.$$

По результатам сравнения выбраны составы:

- 1) эпоксидная смола, пассивный пластификатор I и полиамидный отвердитель;
- 2) эпоксидная смола, активный разбавитель I и полиамидный отвердитель I.

Т а б л и ц а 10

№	$x_1 x_2 x_3$	$y_1$	Ранг		Ранг		$y_3$	Ранг		Сум. Мес-	
			$y_1$	$x_{\text{вс}}$	$y_2$	$x_{\text{вс}}$	т час	$y_3$	$y_{\text{вс}}$	ранг	то
1	+++	5,5	4,5	18	33	6,5	13	2,3	3	3	34 5
2	++-	5,25	3	12	100	2	4	2,1	4,5	4,5	20,5 2
3	+ - +	6,4	7	28	33	6,5	13	2,0	6	6	47 7
4	+ - -	5,8	6	24	66	4,5	9	1,6	7,5	7,5	40,5 6
5	- + +	4,45	2	8	100	2	4	2,1	4,5	4,5	16,5 1
6	- + -	4	1	4	0	8	16	3,1	1	1	21,0 3
7	- - +	6,7	8	32	66	4,5	9	1,6	7,5	7,5	48,5 8
8	- - -	5,5	4,5	18	100	2	4	2,5	4	4	24 4

Аналогичная табл. II (без времени максимальной наработки образцов) была составлена и для второго типа материалов. Здесь:

$x_1^+$  - активный пластификатор I,

$x_1^-$  - без него,

$x_2^+$  - полиамидный отвердитель II,

$x_2^-$  - аминный отвердитель II,

$x_3^+$  - пассивный пластификатор I,

$x_3^-$  - без него.

По результатам этой таблицы также выбраны два лучших состава для заливки электролюминесцентных конденсаторов:

- 1) эпоксидная смола, активный пластификатор I и полиамидный отвердитель II
- 2) эпоксидная смола, пассивный пластификатор I и полиамидный отвердитель II.

Т а б л и ц а II

№	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$y_1$	Ранг $y_1$	$x_{\text{вес}}$	$y_2$	Ранг $y_2$	$x_{\text{вес}}$	Суммар- ный ранг	Место
1	+	+	+	4,5	3	12	80	2,5	5	17	3
2	+	+	-	4,45	2	8	100	1	2	10	1
3	+	-	+	4,84	5	20	80	2,5	5	25	4
4	+	-	-	5,3	8	32	60	4,5	9	41	8
5	-	+	+	4,1	1	4	40	6	12	16	2
6	-	+	-	4,65	4	16	20	7	14	30	5
7	-	-	+	5,2	7	28	60	4,5	9	37	6
8	-	-	-	5,03	6	24	0	8	16	40	7

Подводя итоги по эффективности защиты порошковых электролюминесцентных конденсаторов как с точки зрения сохранения начальной яркости, так и с точки зрения высокого процента годных ячеек, можно сделать следующие выводы:

1. Математическое планирование эксперимента позволяет выбрать оптимальный с точки зрения влагозащиты состав заливочного компаунда, значительно сократив число опытов.
2. Эффективность влагозащиты необходимо определять не только по изменению яркости во времени, но и по количеству годных ячеек, т.к. заливочный компаунд может вызвать обрыв проводников в силу своей жесткости задолго до нарушения герметизации и снижения яркости.
3. Наличие пластификатора снижает жесткость компаунда и уменьшает количество обрывов выводов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В.П.Деркач, В.М.Корсунский, Электролюминесцентные устройства. Изд. "Наукова думка", Киев, 1968.
2. В.В.Налимов, Н.А.Чернова, Статические методы планирования экстремальных экспериментов. Изд. "Наука", Москва, 1965.
3. Р.И.Слободчикова и др., Заводская лаборатория, 32, № 1, 1966.

4. Планирование эксперимента, Сб. под ред. Г.К.Круга. Изд. "Наука", 1966.

INVESTIGATION OF DAMPRESISTANCE OF  
ELECTROLUMINESCENT CAPACITORS BY THE  
METHOD OF DESIGNING EXPERIMENT

I. Dubovitskaya, I. Kazarin, A. Tammik

S u m m a r y

To choose the optimum composition of a cast compound with regard to protection from humidity, the method of the mathematical design of an experiment was applied. The conducting of an active experiment makes it possible in case of a small number of experiments to estimate the degree of the action of various factors on the output parameter. Stimulating factors are introduced into the experiment according to a definite plan which is chosen by the experimenter depending on a priori data on the nature of the process, the number of variable (disturbing) factors, etc. In the presence of three disturbing factors which affected the assessment of not only the principal effects but also of the paired correlations, a complete factorial experiment of the type  $2^3$  was carried out. The results of experiments and their treatment by the method of random balance are presented in the paper.



## ВЛИЯНИЕ ЗАЩИТНОГО КОМПАУНДА НА СТАБИЛЬНОСТЬ ЭЛК

И.М. Дубовицкая, Э.К. Тальviste, А.А. Таммик

В статье дается анализ различных герметизирующих конструкций по кривым старения ЭЛК. Установлена корреляция между кривыми старения и влажностными характеристиками герметизирующего материала.

Конструктивно-технологические направления по герметизации тонкопленочных структур можно разделить на 3 принципиально различные группы:

- корпуса со свободным внутренним объемом;
- комбинированная защита;
- монолитные корпуса (бескорпусная защита).

В случае защитных конструкций первого типа электролюминесцентный слой не имеет непосредственного контакта с материалом корпуса. Время эффективной влагозащиты в этом случае определяется по I закону Фика при стационарном состоянии потока [1]. Попадание летучих продуктов внутрь такого корпуса опасно ввиду их непосредственного воздействия на работу ЭЛК. При наличии влаги на поверхности электролюминофора их адсорбция приводит к образованию электролитов [2]. Объем герметизированной конструкции значительно больше объема рабочей части (подложки с люминесцирующим слоем).

При комбинированной заливке ЭЛК предварительно обволакивается демпфирующим слоем, а затем помещается в корпус и заливается жестким компаундом [3]. Анализируя такую конструкцию, можно выделить следующие узлы, определяющие ее надежность: корпус-компаунд, вывод-компаунд, демпфирующий слой-компаунд и плата-демпирующий слой. Одним из наиболее ответственных узлов является место сочленения корпуса с компаундом. Его надежность зависит от адгезии и величины температурных коэффициентов линейного расширения материалов. При бескорпусной комбинирован-

ной заливке уменьшается число опасных мест сочленения за счет отсутствия корпуса. Влагозащитные свойства конструкции определяются демпфирующим слоем и его адгезией к заливочному компаунду.

В случае монолитных корпусов сокращается число технологических операций за счет совмещения процессов изготовления корпуса и герметизации. Конструкция приобретает высокую жесткость и устойчивость к механическим воздействиям. Эксплуатационная надежность определяется не только свойствами материала корпуса, но и его взаимодействием с поверхностью электролюминесцентного слоя при изменении внешних условий (температура, влажность) и в процессе старения.

Непосредственное контактирование полимерного материала с поверхностью ЭЛК приводит к образованию адгезионных связей, наличие которых повышает влагозащитные свойства корпуса [4]. В этом случае уменьшается количество свободных адсорбционных центров на поверхности и, следовательно, адсорбции влаги. Это явление объясняется тем, что энергия адгезионных связей поверхности рабочего слоя ЭЛК с полимером выше энергии адсорбционной связи поверхности с водой. Влагозащитные свойства полимеров, таким образом, находятся в прямой зависимости от их адгезионных характеристик. Поэтому комбинированная защита и корпуса со свободным внутренним объемом уступают бескорпусной герметизации материалами с высокой адгезией. Оценка и выбор типа герметика должны проводиться по степени уменьшения яркости электролюминесценции (ЭЛ) во времени при длительной работе в данных условиях (кривые старения). Однако, характер кривых старения довольно сложен, поэтому для оценки влагозащитных свойств герметика необходимо выработать методику их анализа.

Кривые старения принято описывать эмпирической формулой:

$$B(t) = \frac{B(0)}{1 + \left(\frac{t}{t_{1/2}}\right)^n}, \quad (1)$$

где  $B(t)$  — яркость в момент времени  $t$ ,  
 $B(0)$  — начальная яркость,

$t_{1/2}$  - время спада яркости свечения до половинного уровня ("время полуспада").

По данным [5]  $n = 0,5 \pm 1$ . При  $n = 1$  имеем примененное еще Робертсом [6] выражение:

$$B(t) = \frac{B(0)}{1 + \frac{t}{t_{1/2}}} \quad (1a)$$

Последняя формула примечательна тем, что в ее основу можно положить дифференциальное уравнение:

$$\frac{dn}{dt} = -kn^2, \quad (2)$$

которое является описанием процесса уменьшения концентрации некоторых дефектов решетки или примеси в процессе старения. Это могут быть ионы меди, покидающие кристалл за счет диффузии [5]. Кроме того, на поверхности зерен люминофора возникают сложные электрохимические процессы [2], в которых участвуют молекулы воды из окружающей среды. Таким образом, старение ЭЛК - это результат ряда сложных процессов и ход его не всегда может быть описан простой формулой типа (1a). Об этом свидетельствует и большое количество формул других типов, описывающих процессы старения [7,8,9]. Чтобы оценить применимость эмпирической закономерности типа (1), представим зависимость яркости от времени старения в координатах

$$\lg \left( \frac{B(0)}{B(t)} - 1 \right) / \lg t.$$

В этом случае формулам (1, 1a) соответствуют прямые.

Рассмотрим типичное семейство кривых старения (рис.1). Исследовались порошковые ЭЛК с электролюминофором ЭЛ-510 в органическом связующем ЭП-096. Все данные для них получены при частоте возбуждения 400 гц. На повышенных частотах наблюдается ускоренное старение [7], что не позволяет обстоятельно исследовать влияние герметика. Кривая 9 (рис.1) относится к незащищенному ЭЛК, работающему на воздухе при относительной влажности 32%. По данным [7,10] сохраняемость электролюминесценции ухудшается незначительно при относительной влажности до 30 - 40%. При больших значениях влажности

старение резко ускоряется. Время полуспада яркости незащищенного ЭЛК, работающего при 32% относительной влажности, составляет 620 часов (рис. I, кривая 9). Кривые 1 - 7 относятся к герметизированным ЭЛК, для которых  $t_{1/2}$  значительно больше. Эти зависимости невозможно описать соотношением типа (I) во всем временном интервале, так как отчетливо различимы три области изменения яркости в процессе старения.

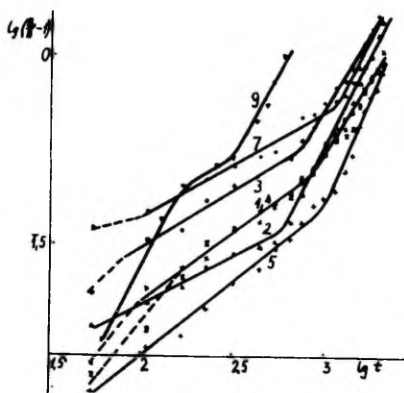


Рис. I. Кривые старения герметизированных ЭЛК для различных конструкций и заливочных составов.

#### I. Начальный участок (до $t \approx 100$ час).

Здесь  $n \approx 1$  за исключением самых начальных стадий, которые имеют большой разброс по отдельным образцам. Известно, что в самом начале процесса старения может иногда наблюдаться некоторое увеличение яркости [6, II]. По Торнтону это связано с установлением однородного распределения доноров вследствие диффузии ионов в области сильного поля в кристалле [12]. Для ЭЛК с сильнополярными диэлектриками (BC-530) в первые часы работы также наблюдается значительное изменение сверхяркости, описываемое экспоненциальным законом [9]. Вследствие сложной формы кривых  $B(t)$  оценить эффективность герметизации по их начальным участкам, по-видимому, невозможно.

## 2. Участок медленного старения.

Для незащищенных образцов ход кривых старения полностью описывается формулой (1б) во всем временном интервале. Кривые старения герметизированных ЭЛК имеют отчетливо выраженный участок (до  $t \approx 1000$  час) с наклоном  $n=0,4-0,6$ . Величина этого участка определяется типом герметика.

## 3. Конечный участок.

На этом участке старение снова ускоряется и, как видно из рис.1, можно применить формулу 1а при  $n=1$ , то есть конечный участок имеет тот же наклон, что и кривая старения негерметизированных ЭЛК.

Таким образом, за исключением начальных участков, мы имеем по меньшей мере две характеристики кривой старения, определяющие  $t_{1/2}$  герметизированного ЭЛК. Это ордината середины участка медленного старения и время перехода на конечный участок.

Используя различные конструкции и герметизирующие составы мы ставим целью выяснить, существует ли коррекция между характеристиками кривой старения и влажностными характеристиками герметизирующего материала. Если такая коррекция существует, то изменение характера кривой старения вызвано проникновением влаги к зернам люминофора. Это позволит выбрать оптимальный состав заливаемого компаунда.

Намехудшими влагозащитными свойствами, по-видимому, должны обладать корпуса со свободным внутренним объемом. Время полупада яркости для ЭЛК, помещенных в эпоксидные корпуса, составляет около 1000 часов (рис.2, кривая 5). Расчет времени эффективной влагозащиты в этом случае производится по формуле [13]:

$$\tau = -\frac{4d^2}{\pi^2 D} \ln \left[ \frac{\pi^2}{8} \left( 1 - \frac{p_k}{p_0} \right) \right], \quad (3)$$

где  $D$  - коэффициент диффузии герметика,  $\text{см}^2/\text{час}$ ,  
 $d$  - толщина защитной оболочки,  $\text{см}$ ,  
 $p_k$  - критическое для данного элемента давление паров, тор,

$P_0$  - давление паров снаружи оболочки, тор.

Для исследуемой конструкции имеем:

$D=3,8 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{час}$ ;  $d=0,3 \text{ см}$ ;  $P_K=0,3 \text{ рр}$ ;  $P_0=0,6/60\% \text{ О.В./}$ .

Время эффективной влагозащиты, рассчитанное по формуле (3), составляет 462 часа, то есть время полуспада яркости ЭЛК приблизительно в 2 раза больше расчетного времени эффективной влагозащиты. Это объясняется тем, что при 30% влажности, которая была принята за критическую для порошковых ЭЛК [7,10], конденсаторы не выходят из строя мгновенно (рис.1, кривая 9).

Таким образом время полуспада, наблюдаемое экспериментально, является суммой расчетного времени эффективной влагозащиты и времени работы ЭЛК при 30% влажности. При комбинированной защите, когда демпфирующий материал имеет низкую адгезию, получаются такие же характеристики стабильности ЭЛК, что и в корпусах со свободным внутренним объемом. Это подтверждается результатами, приведенными на рис.3. Кривая 1 на этом графике относится к комбинированной заливке эпоксидным компаундом с подслоем КО-96ІП, кривая 2 - с подслоем УР-І9. Время полуспада яркости ЭЛК с КО-96ІП составляет 1000 часов, что соответствует корпусам со свободным внутренним объемом (рис.2, кривая 5).

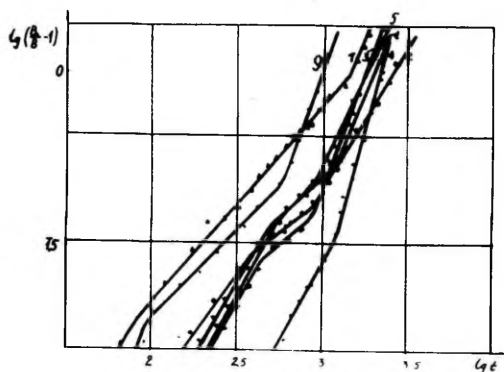


Рис. 2. Кривые старения ЭЛК, залитых различными компаундами.

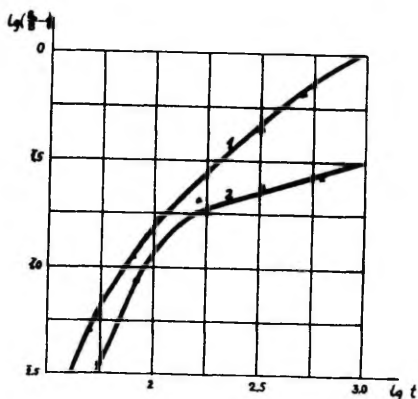


Рис. 3. Кривые старения залитых ЭЛК с подслоем КО-96ІР(1) и УР-І9(2).

За то же время яркость ЭЛК с подслоем УР-І9 изменилась на 25% по отношению к первоначальной. Для проверочной партии (без подслоя) наблюдалось полное соответствие с кривой 2 (рис.3).

Полученные результаты можно объяснить тем, что кремний-органический лак КО-96ІР обладает меньшей адгезией к поверхности и герметизирующему компаунду, чем лак УР-І9. Действительно, при замене аминного отвердителя полиамидной смолой, влажностные характеристики улучшаются [14]. По результатам испытаний подобных компаундов [15], адгезионные характеристики эпоксидно-полиамидных композиций оказались выше, чем у эпоксидно-аминных.

Таким образом, наблюдается связь между адгезионными и влажностными характеристиками материалов. Учитывая наличие адгезии при непосредственном нанесении полимера на поверхность подложки [4], монолитные корпуса являются наилучшим конструктивным решением для герметизации ЭЛК. При этом, время эффективной влагозащиты данной конструкции зависит от свойств и структуры герметика.

Влияние различных факторов на влагозащитные свойства компаундов оценивалось методом математического планирования эксперимента [16]. Прогнозирование времени эффективной вла-

гозащиты проводилось по участкам медленного старения без учета конечного участка. Это допущение было основано на том, что соотношение ординат кривых старения, фиксированное в произвольной точке участка медленного старения, оставалось постоянным. Однако, из рис. 1 видно, что последовательность кривых, наблюдаемая в области медленного старения, при переходе на конечный участок не сохраняется. Можно заметить, что это связано с различными временами перехода из второй в третью область кривой старения (точка перегиба). Если считать, что точки перегиба соответствуют расчетным временам эффективной влагозащиты при  $R_{кр.} = 30\%$ , то определяемое ими время полуспада яркости соответствует экспериментальному. Такое соответствие наблюдается в случае, если для конечного участка  $n = 1$ . Так, расчет времени эффективной влагозащиты ЭЛК, залитых компаундом К-II5, по методу [17], дает  $\sim 1000$  часов. Точка перегиба кривой старения ЭЛК, герметизированного этим компаундом (рис. 2, кривая 4) соответствует 1100 часам. Для компаунда подобного типа (рис. 1, кривая 7) точка перегиба находится в пределах 1000 часов.

При расчете времени эффективной влагозащиты ЭЛК, помещенного в корпус со свободным внутренним объемом, по формуле (3) имеем  $t = 500$  часов. Точка перегиба соответствующей кривой старения (рис. 2, кривая 9) находится в районе 500 часов. Учитывая, что образцы экспериментальной партии ЭЛК имели одинаковую начальную яркость, которая после заливки не изменилась, ход кривых старения отражает эффективность герметизации. Эти кривые (рис. 1, 2) получены для составов, исследованных методом полного факторного эксперимента типа  $2^3$  [16].

На участке медленного старения обнаружено соответствие между ординатами кривых в этой области и составом заливаемого компаунда. Это позволило выбрать в качестве выходного параметра для оценки эффективности герметизации относительную яркость ЭЛК на середине участка медленного старения (при  $t \approx 500 - 600$  часов). Тем самым можно сократить время проведения эксперимента с 2500 (действительное время полуспада для лучших составов) до 500-600 часов.



### Выводы.

1. Определен характер кривых старения для герметизированных ЭЛК. Установлено существование трех областей: начального участка с показателем степени в формуле Робертса  $n = I$ ; участка медленного старения  $n = 0,5$ ; конечного участка  $n = I$ . Участок с  $n = 0,5$  характеризует старение люминофора при отсутствии влаги. Конечный участок  $n = I$  относится к старению люминофора под действием влаги.

2. Установлена корреляция между параметрами кривой старения и влажностными характеристиками заливочного материала.

3. На основе расчета времени эффективной влагозащиты различных конструкций показано, что наилучшей с точки зрения влагозащиты является бескорпусная герметизация.

4. Предложенные характеристики кривых старения (значение ординат на середине участка медленного старения, точка перегиба кривой) позволяют, применяя планирование эксперимента, в несколько раз сократить время исследования.

### ЛИТЕРАТУРА

1. М.М.Михайлов, Влагопроницаемость органических диэлектриков, М.-Л., 1960.
2. Н.П.Социн, И.Н.Орлов, Тезисы докладов на III совещании по электролюминесценции, Тарту, 1969, стр.41.
3. Е.Н.Захарова, Тезисы докладов на II совещании по электролюминесценции, Днепропетровск, 1967, стр.36.
4. А.М.Пойманов и др. В сб.: Новые компаунды, применяемые в радиоэлектронике, Изд. ЛДНТП, Л., 1968, стр.24.
5. Ю.Н.Вережкин, Диссертация, Л., 1970.
6. S. Roberts, Journ. Appl. Phys., 28, 262, 1957.
7. W.A. Thornton. J. Electrochem. Soc. 107, 895, 1960.
8. W. Lehmann. J. Electrochem. Soc. 113, 40, 1966.
9. В.Е.Солодкин, Тезисы докладов на III совещании по электролюминесценции, Тарту, 1969, стр.43.

10. А.П.Беляева и др., Вопросы радиоэлектроники, сер. IX, вып. 6, 14, 1960.
11. I.N. Bowtell, H.C. Bate. Trans. Illum. Eng. Soc., 20, 223, 1955.
12. W.A. Thornton. J. Appl. Phys., 28, 313, 1957.
13. В.Соболев, Кандидатская диссертация, ЛПИ, Л., 1968.
14. И.М.Дубовицкая, Г.В.Меркушева, А.А.Таммик, Наст. сб. стр. 62.
15. К.И.Черняк, Эпоксидные компаунды и их применение. Изд. "Судостроение", Л., 1967.
16. И.М.Дубовицкая, И.Г.Казарин, А.А.Таммик, Наст. сб. стр. 36.
17. И.М.Дубовицкая, Депонированная рукопись, Д-939, 1968.

# EFFECT OF THE PROTECTIVE COMPOUND ON THE STABILITY OF ELECTROLUMINESCENT CAPACITORS

I. Dubovitskaya, E. Talviste, A. Tammik

## S u m m a r y

Curves of aging for electroluminescent capacitors with the electroluminophor EL-510 having various types of protective resins have been measured at the frequency of 400 Hz during 2500 hours of uninterrupted operation. It has been established that curves of aging of electroluminescent capacitors protected at the section of slow aging (up to  $t = 1000$  hrs) follow the formula of Roberts with the index of degree  $n = 0.4 \pm 0.6$ . For the terminal

section of these curves  $n = 1$ . The correlation between the parameters of the curves of aging (correlation of ordinates at the section of low aging and the time of transition to the terminal section) and the damp-proof properties of the protective resin have been established. It has been shown that from the point of view of protection from humidity a bodiless protection is best, ensuring the half-time of the brightness of electroluminescent capacitors up to 2500 hours.

## Приложение

### СПИСОК РАБОТ ПО ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ, ВЫПОЛНЕННЫХ СОТРУДНИКАМИ ЛАБОРАТОРИИ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА ЗА 1960-1970 гг.

1. К.-С.К.Ребане, Э.К.Тальвисте. Влияние инфракрасного света на электролюминесценцию  $ZnS-Cu$  - фосфоров. Труды ИФА АН ЭССР, № 15, 161-171, 1961.
2. К.-С.К.Ребане, Э.К.Тальвисте. Инфракрасное тушение волн яркости электролюминесценции  $ZnS-Cu, Al$ . Труды ИФА АН ЭССР, № 15, 172-183, 1961.
3. К.-С.К.Ребане, Э.К.Тальвисте. Влияние инфракрасного излучения на электролюминесценцию  $ZnS-Cu-Al$ , возбужденную импульсным напряжением инфранизкой частоты I. Труды ИФА АН ЭССР, № 21, 257-274, 1962.
4. К.-С.К.Ребане, Э.К.Тальвисте. Влияние инфракрасного излучения на электролюминесценцию  $ZnS-Cu, Al$ , возбужденную импульсным напряжением инфранизкой частоты II. Труды ИФА АН ЭССР, № 23, 200-208, 1963.
5. К.-С.К.Ребане, Э.К.Тальвисте. О разгорании инфранизкочастотной электролюминесценции. Труды ИФА АН ЭССР, № 23, 210-215, 1963.
6. В.П.Васильченко, Л.Я.Уйбо. Электролюминесцентный конденсатор как элемент электрической цепи. Труды АН ЭССР, № 30, 78-87, 1964.
7. В.П.Васильченко, Л.Я.Уйбо. Электрические и оптические процессы в ЭЛК при воздействии дополнительными факторами. Тезисы докладов XIУ Совещания по люминесценции (кристаллофосфоры), Рига 1965, стр.25.
8. В.Е.Орановский, Э.К.Тальвисте. Волны яркости электролюминесценции  $ZnS-Cu$  при одновременном воздействии переменного и постоянного полей.  
Там же, стр. 82-83.

9. К.Ю.Пийр, К.Р.Реало. О влиянии влаги и химического состава на старение сублимат-фосфоров.  
Там же, стр. 90.
10. Э.К.Тальвисте, Х.Я.Калдер. О распределении электрического поля в электролюминесцентном конденсаторе.  
Там же, стр. 102-103.
11. А.А.Таммик. Исследование взаимодействия между проводящим слоем и слоем люминофора при изготовлении ЭЛ конденсатора.  
Там же, стр. 103.
12. И.Ф.Тигане. Электронно-микроскопическое исследование структуры сублимированных электролюминофоров.  
Там же, стр. 103-104.
13. В.П.Васильченко, Л.Я.Уйбо. Об эквивалентной схеме электролюминесцентного конденсатора.  
Опт. и спектр., 18, 341-342, 1965.
14. В.П.Васильченко, Л.Я.Уйбо. Электролюминесценция фосфора  $ZnS$ , возбуждаемого медленно изменяющимся полем при действии дополнительными электрическими импульсами.  
Ж. прикл. спектр., 3, 275-276, 1965.
15. В.П.Васильченко, Л.Я.Уйбо. Электролюминесценция возбуждаемых полем  $ZnS$  -фосфоров при действии дополнительными электрическими импульсами.  
Труды ИФА АН ЭССР, № 31, 255-267, 1965.
16. И.Ф.Тигане. Электронно-микроскопическое исследование проводящих слоев  $SnO_2$ .  
Ф Т Т, 7, 276-278, 1965.
17. Х.Я.Калдер, К.-С.Ребане, Э.К.Тальвисте. Определение рабочей температуры электролюминесцентных конденсаторов.  
Труды ИФА АН ЭССР, № 31, 246-254, 1966.
18. Э.К.Тальвисте, Х.Я.Калдер. О распределении электрического поля в электролюминесцентном конденсаторе.  
Ж.прикл. спектр., 5, 751-755, 1966.

19. В.П.Васильченко, К.-С.К.Ребане. Инфракрасное тушение электролюминесценции.

Тезисы докладов на II Совещании по электролюминесценции, Днепропетровск, 1967, стр. 14.

20. В.Е.Солодкин, Э.К.Тальвисте. О влиянии связующего на яркость свечения электролюминесценции порошковых  $ZnS$ -фосфоров.

Там же, стр. 61.

21. Э.К.Тальвисте, Х.Я.Калдер, Э.Э.Тумм. Расчет диэлектрических свойств и внутреннего поля в электролюминесцентном конденсаторе.

Там же, стр. 63-64.

22. Э.К.Тальвисте, А.А.Таммик. Проявление "парадокса гетерогенной системы" в электролюминесценции.

Там же, стр. 64-65.

23. В.Е.Орановский, Э.К.Тальвисте. Волны яркости электролюминесценции  $ZnS-Cu$  при одновременном воздействии переменного и постоянного полей.

Опт. и спектр., 23, 271-274, 1967.

24. К.Ю.Пийр, К.-С.К.Ребане, К.В.Реало. О влиянии влаги и химического состава на старение сублимат-фосфоров.

Известия вузов СССР, Физика, № 3, 125-127, 1967.

25. И.Ф.Тигане, А.А.Хаав. Электронно-микроскопическое исследование структуры тонких сублимированных слоев  $ZnS$ .

Известия вузов СССР, Физика, № 1, 154-155, 1967.

26. В.П.Васильченко. Формирование волны яркости предпробойной электролюминесценции. Диссертация на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук, Тарту, 1968, (140 стр.).

27. Р.Э.Мяндметс, И.Ф.Тигане. Электронно-микроскопическое исследование сернистокадмиевых фоточувстви-

- тельных слоев, полученных испарением в вакууме.  
Труды ИФА АН ЭССР, № 35, 229-233, 1968.
28. В.Е.Солодкин, Э.К.Тальвисте. О влиянии связующего на яркость свечения электролюминесценции порошковых  $ZnS$ -фосфоров.  
Известия вузов СССР, Физика, № I, 140-143, 1968.
29. Э.К.Тальвисте, Э.Э.Тумм. Диэлектрические потери в гетерогенных системах.  
Известия вузов СССР, Физика, № 3, 12-21, 1968.
30. В.П.Васильченко, Э.К.Тальвисте. Зависимость яркости электролюминесценции  $ZnS-Cu$ -фосфоров от температуры.  
Тезисы докладов на III совещании по электролюминесценции, Тарту, 1969, стр.29-31.
31. К.В.Реало, Э.К.Тальвисте, М.В.Фок. Влияние обработки поверхности на электролюминесценцию порошковых  $ZnS$ -электролюминофоров.  
Там же, стр. 47-48.
32. А.М.Гурант, М.А.Ильина, К.Ю.Пийр, К.-С.К.Ребане. Влияние некоторых особенностей препаративной техники на спектральные характеристики и электролюминесценцию  $ZnS-Cu$  фосфоров.  
Там же, стр. 109-110.
33. В.П.Васильченко. Поляризационные свойства  $ZnS$ -электролюминофоров.  
Труды ИФА АН ЭССР, № 36, 241-242, 1969.
34. В.П.Васильченко. Автоматический спектрограф.  
Труды ИФА АН ЭССР, № 36, 231-235, 1969.
35. В.П.Васильченко, Э.К.Тальвисте. О возможностях метода модулированной электролюминесценции.  
Известия вузов СССР, Физика, № 7, 150-151, 1969.
36. И.Ф.Тигане. Электронно-микроскопическое исследование ранних стадий образования слоев  $ZnS$  на сколах

монокристаллов  $\text{NaCl}$  . Тезисы докладов, УП всеобщая конференция по электронной микроскопии, Киев, 1969, стр. 132.

37. Г.К.Абрамович, В.П.Васильченко, К.-С.К.Ребане.  
Экспериментальное определение эффективного сечения рекомбинации электронов с ионизированными центрами свечения у  $\text{ZnS}$  -электролюминофоров.

Труды ИФА АН ЭССР, № 38, 000, 1970.

38. В.П.Васильченко, К.-С.К.Ребане. Инфракрасное тушение электролюминесценции.

Труды ИФА АН ЭССР, № 38, 000, 1970.

39. В.П.Васильченко, Э.К.Тальвисте. Линейная эквивалентная схема электролюминесцентного конденсатора.

Известия вузов СССР, Физика, № II, 82-88, 1970.

40. К.-С.К.Ребане, И.Ф.Тигане. Образование тонких пленок  $\text{ZnS}$  на сколах монокристаллов  $\text{NaCl}$  в вакууме.

Известия вузов СССР, Физика, № 6, 167-168, 1970.



## СО Д Е Р Ж А Н И Е

<u>К.-С.К.Робане.</u> О некоторых нерешенных проблемах электролюминесценции.....	3
<u>Т.Х.Кильмоя, Э.К.Тальвисте, А.А.Таммик.</u> Особенности характеристик электролюминесцентных конденсаторов с несколькими диэлектриками.....	6
<u>T. K i l m o j a, E. T a l v i s t e, A. T a m m i k.</u> Peculiarities of Characteristics of Electroluminescent Capacitors with Several Dielectrics. Summary.....	14
<u>К.В.Реало, Э.К.Тальвисте, А.А.Таммик, М.Ф.Фок.</u> Метод определения эффективного поверхностного заряда порошковых электролюминофоров.....	15
<u>A. R e a l o, E. T a l v i s t e, A. T a m m i k, M. F o k.</u> A Method of Measuring the Effective Surface-Bound Charge of Powder Electroluminophors. Summary....	21
<u>И.М.Дубовицкая, А.А.Таммик.</u> Влияние различных факторов на влагозащитные свойства компаунда.....	22
<u>I. D u b o v i t s k a y a, A. T a m m i k.</u> Effect of Various Factors on Damp-proof Properties of a Compound. Summary.....	35
<u>И.М.Дубовицкая, И.Г.Казарин, А.А.Таммик.</u> Планирование эксперимента.....	36
<u>I. D u b o v i t s k a y a, I. K a z a r i n, A. T a m m i k.</u> Design of an Experiment. Summary.....	46
<u>И.М.Дубовицкая, Г.В.Меркушева, А.А.Таммик.</u> Методы исследования влажностных характеристик.....	47

I. Dubovitskaya, G. Merkusheva, A. Tamnik. Methods of Investigating Humidity Characteristics. Summary.....	6I
<u>И.М.Дубовицкая, Г.В.Меркушева, А.А.Таммик. Определение влажностных констант эпоксидно-полиамидных ком- позиций.....</u>	62
I. Dubovitskaya, G. Merkusheva, A. Tamnik. Measurement of Humidity Constants of Epoxy-Polyamide Compounds. Summary.....	7I
<u>И.М.Дубовицкая, А.А.Таммик. Экспериментальные методы ис- следования внутренних напряжений.....</u>	72
I. Dubovitskaya, A. Tamnik. Experimental Methods of Studying Internal Stresses. Summary	83
<u>И.М.Дубовицкая, А.А.Таммик. Исследование внутренних напря- жений в залитом ЭЛК методом фотоупругости.....</u>	85
I. Dubovitskaya, A. Tamnik. Investigation of Internal Stresses in a Cast Electroluminescent Capacitor by the Method of Photoelasticity. Sum- mary.....	95
<u>И.М.Дубовицкая, И.Г.Казарин, А.А.Таммик. Исследование влагозащиты порошковых ЭЛК методом планирования эксперимента.....</u>	97
I. Dubovitskaya, I. Kazarin, A. Tam- nik. Investigation of Dampresistance of Electro- luminescent Capacitors by the Method of Designing Experiment. Summary .....	III
<u>И.М.Дубовицкая, Э.К.Тальвисте, А.А.Таммик. Влияние защитного компаунда на стабильность электролюминесцентных конденсаторов.....</u>	II2
I. Dubovitskaya, E. Talviste, A. Tam- nik. Effect of the Protective Compound on the Stability of Electroluminescent Capacitors. Sum- mary.....	I2I
Список работ по электролюминесценции.....	I23

ТРУДЫ ПО ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

I

На русском языке

Резюме на английском языке

Тартуский государственный университет

ЭССР, г. Тарту, ул. Кликкооли, 18

Ответственный редактор И.Тигане

Корректор Л.Аболдучева

Подписано к печати 31/XII 1970 г. Печ. листов 9,0. Учетно-издат. листов 7,7. Бумага фабрики "Кожила", типографская № 2, 30x45. 1/4. Тираж 500 экз. МВ 11012. Заказ № 1060. Ротапринт Тартуского государственного университета, ЭССР, г. Тарту, ул. Кликкооли, 18

Цена 60 коп.

УДК 535.37.548.736

ОСОБЕННОСТИ ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ  
КОНДЕНСАТОРОВ С НЕСКОЛЬКИМИ ДИЭЛЕКТРИКАМИ

Т.Х. Кюльмоя, Э.К.Тальвисте, А.А.Таммик

Уч. зап. Тартуского гос.университета, вып.271. Тарту, 1970, стр. 6-13.

На основе теории гетерогенных систем получены расчетные формулы для электролюминесцентного конденсатора (ЭЛК) с защитным слоем, позволяющие определить диэлектрические характеристики и распределение напряженности поля. Установлено, что максимальная яркость таких ЭЛК получается при условии, что связующий диэлектрик имеет меньшую диэлектрическую проницаемость ( $\epsilon_2$ ), чем защитный слой ( $\epsilon_3$ ). Так, например, ЭЛК с лаком ЭП-096 в качестве связующего ( $\epsilon_2 = 4,5$ ) имеет яркость на 20% выше, чем ЭЛК с лаком ВС-530 ( $\epsilon_2 = 15$ ) при прочих равных условиях.

Илл. 3. Библ. 9 назв.

УДК 535.37:548.736

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОГО ПОВЕРХНОСТНОГО  
ЗАРЯДА ПОРОШКОВЫХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРОВ

К.В.Реало, Э.К.Тальвисте, А.А.Таммик, М.В.Фок

Уч. зап. Тартуского гос.университета, вып.271. Тарту, 1970, стр. 15-21.

Предложен метод определения электрофизических характеристик поверхности порошковых электролюминофоров. Метод основан на определении равнояркостных кривых  $U = U(d)$  при

$B = \text{const.}$  ( $U$  — напряжение, возбуждающее ЭЛ яркостью  $B$ ,  $d$  — толщина ЭЛ конденсатора) на конденсаторах с жидким диэлектриком. Расчет характеристик производится по одномерной модели ЭЛ кристалла с барьером Мотта-Шоттки. Для плотности заряженных центров на поверхности  $\text{ZnS-Cu}$  электролюминофора ЭЛ-510 получено значение  $\sigma \approx 10^{10} \text{ I/cm}^2$ .

Илл. 3. Библ. 5 назв.

УДК 621.382.8-76:678.69

### ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ВЛАГОЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПАУНДА

И.М.Дубовицкая, А.А.Таммик

Уч. зап. Тартуского гос.университета, вып.271, Тарту, 1970, стр.22-34.

Рассмотрено влияние типа пластификатора, отвердителя и наполнителя на активированную сорбцию влаги. Приводятся экспериментальные данные по водопоглощаемости некоторых эпоксидных композиций. Влагозащитные свойства этих компаундов исследовались на залитых тонкопленочных конденсаторах, напыленных на ситалловую подложку. Испытания проводились в камере влаги ТВК-2. Отмечается улучшение влагозащитных свойств конструкции при замене аминного отвердителя (ПЭПА) полиамидным (Л-19).

Илл. 1. Табл. 2. Библ. 21 назв.

УДК 519.240

## ПЛАНИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

И.М.Дубовицкая, И.Г.Казарин, А.А.Таммик

Уч. зап. Тартуского гос.университета, вып.271, Тарту, 1970, стр.36-45.

Кратко рассматриваются основные методы обработки данных, полученных с помощью пассивного и активного экспериментов. Приводится подробное описание таких методов, как метод априорного ранжирования факторов, метод случайного баланса и полный факторный эксперимент (ПФЭ).

Илл. 4. Библ. 5 назв.

УДК 621.382.8-76:687.69

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛАЖНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

И.М.Дубовицкая, Г.В.Меркушева, А.А.Таммик

Уч. зап. Тартуского гос. университета, вып.271, Тарту, 1970, стр.47-61.

Кратко рассмотрены существующие методы измерения влажностных характеристик. На основании анализа этих методов предлагается использовать кулонометрический метод как обладающий достаточной точностью при сравнительной простоте средств измерения.

Илл. 6. Библ. 7 назв.

УДК 621.382.8-76:678.69

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАЖНОСТНЫХ КОНСТАНТ ЭПОКСИДНО- ПОЛИАМИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

И.М.Дубовицкая, Г.В.Меркушева, А.А.Таммик

Уч. зап. Тартуского гос.университета, вып.271, Тарту 1970, стр. 62-71.

Приводятся результаты экспериментального исследования влажностных характеристик эпоксидно-полиамидных компаундов кулонометрическим методом. Показано, что влажностные характеристики компаунда К-II5, отвержденного полиамидным отвердителем выше, чем для К-II5 с полиэтиленполиамином.

Илл. 6. Табл. I. Библ. 3 назв.

УДК 621.382.8-76:678.69

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ

Дубовицкая И.М., Таммик, А.А.

Уч.зап.Тартуского гос.университета, вып.271, Тарту 1970, стр. 72-83.

Кратко рассмотрены существующие методы исследования внутренних напряжений в заливочном компаунде. Отмечается, что наиболее полно исследовать залитую конструкцию позволяют поляризационно-оптический метод (с применением голографии) и полупроводниковые тензодатчики.

Библ. 15 названий.

УДК 535.37:548.736

ИССЛЕДОВАНИЕ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ В ЗАЛИТОМ  
ЭЛК МЕТОДОМ ФОТОУПРУГОСТИ

И.М.Дубовицкая, А.А.Таммик

Уч. зап. Тартуского гос. университета, вып. 271.  
Тарту, 1970, стр. 85-95.

Исследуются температурные напряжения в залитом (эпоксидными компаундами) ЭЛК. Для определения величины напряжения  $\sigma_{max}$ ,  $\sigma_x$  и  $\sigma_y$  в моделях кроме измерения оптической разности хода  $\delta$  на компенсаторе КСП-7 производилось фотографирование цветной картины изохром. Кроме того, фиксировалась черно-белая картина в монохроматическом свете. Построена эпюра напряжений для наиболее напряженной конструкции. Показано, что  $\sigma_{max}$  приблизительно в 100 раз меньше величины адгезионной прочности на сдвиг. Это позволяет сделать вывод о том, что рабочие характеристики ЭЛК сохраняются во всем диапазоне температур ( $-50^{\circ} + +60^{\circ}\text{C}$ ).

Илл. 12. Библ. 3 назв.

УДК 535.37:548.736

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛАГОЗАЩИТЫ ПОРОШКОВЫХ ЭЛК  
МЕТОДОМ ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

И.М.Дубовицкая, И.Г.Казарян, А.А.Таммик

Уч. зап. Тартуского гос. университета, вып. 271,  
Тарту, 1970, стр. 97-III.



Для выбора оптимального, с точки зрения влагозащиты, состава заливочного компаунда применен метод математического планирования эксперимента. Обработка экспериментальных данных (по кривым старения залитых ЭЛК) методом случайного баланса позволяет выбрать оптимальный состав герметизирующего компаунда.

Илл. 6. Табл. II. Библ. 4 назв.

УДК 535.37:548.736

### ВЛИЯНИЕ ЗАЩИТНОГО КОМПАУНДА НА СТАБИЛЬНОСТЬ ЭЛК

И.М. Дубовицкая, Э.К. Тальвисте, А.А. Таммик

Уч. зап. Тартуского гос. университета, вып. 271, Тарту, 1970, стр. 112-121.

Измерены кривые старения для ЭЛК с электролюминофором ЭЛ-510 с различными типами герметика на частоте 400 гц в течение 2500 часов непрерывной работы. Установлено, что кривые старения герметизированных ЭЛК на участке медленного старения (до  $t \approx 1000$  час) следуют по формуле Робертса с показателем степени  $n = 0,4 + 0,6$ . Для конечного участка этих кривых  $n = 1$ . Установлена корреляция между параметрами кривых старения (соотношение ординат на участке медленного старения и время перехода на конечный участок) и влагозащитными свойствами герметизирующего компаунда. Показано, что наилучшей с точки зрения влагозащиты является бескорпусная герметизация, обеспечивающая время полураспада яркости ЭЛК до 2500 часов.

Илл. 3. Библ. 17 назв.

Hind 60 kop.

